Janvier 1958

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Tome 55 — N° 1

PÉRIODIQUE PUBLIÉ PAR LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

Administration : 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

SOMMAIRE

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNEE 1957-1958

Président	MM. R. Lucas
Vice-Président	G. Champetier
Secrétaire Général.....	G. Emschwiller
Trésorier	M. Chatelet
Secrétaire-Adjoint	A. Saint Maxen

MEMBRES DU CONSEIL

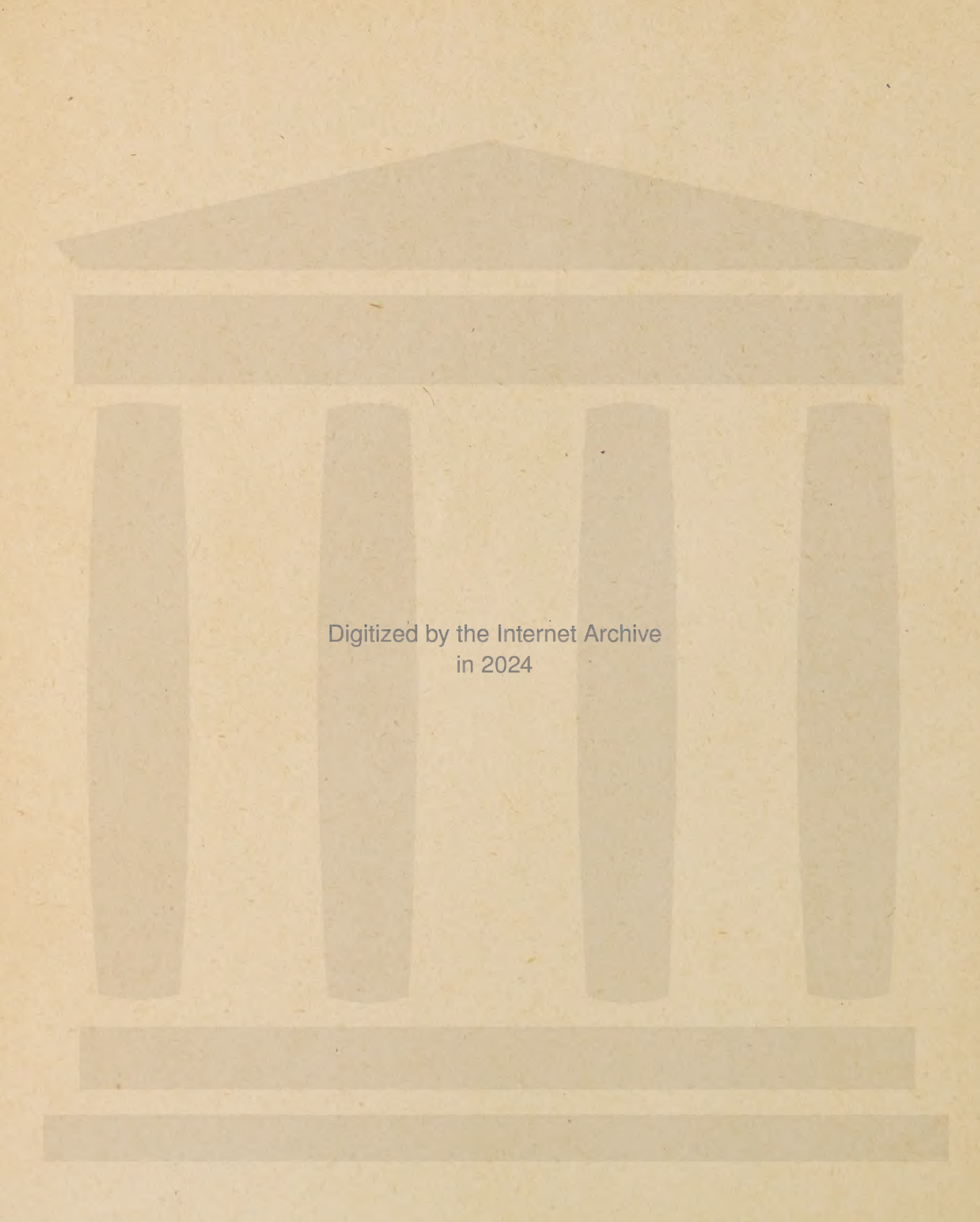
MM. L. D'Or	MM. E. Calvet	MM. J. Bénard
M. Letort	P. Grabar	J. Guéron
M. Magat	B. Imelik	P. Piganiol
R. Prudhomme	A. Landucci	J. Salvinien
J. Tonnelat	J. J. Trillat	P. Souchay

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. de Broglie, C. Mauguin, J. Duclaux, E. Darmois, R. Dubrisay, R. Wurmser, E. Bauer, M. Delépine, F. Joliot, E. Fauré-Fremiet, J. Tréfouel, M. Abribat, A. Dognon, P. Laffitte.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. Perrin, G. Urbain, P. Langevin, A. Haller, A. Cotton, V. Henri, G. Darzens, H. Mouton, L. Lapicque, C. Moureu, A. Job, A. Mayer, H. Copaux, P. Jolibois, P. Job, R. Audubert.



SECTION MÉDITERRANÉENNE

Séance du 17 *juin* 1957, *à Marseille.*

J. Haladjian et G. Carpéni. — **Étude thermogravimétrique du tétraborate potassique tétrahydraté cristallisé : $B_4O_7K_2.4H_2O$.** (Faculté des Sciences de Marseille. Laboratoire de Chimie MPC.)

Le chauffage du sel $B_4O_7K_2.4H_2O$ à température régulièrement croissante et en atmosphère riche en vapeur d'eau (vapeur saturante à 95°) révèle l'existence de deux hydrates définis, à deux et à une molécules d'eau.

La détermination, en régime isotherme, de la température minimum de déshydratation du $B_4O_7K_2.4H_2O$ en fonction de la pression de vapeur d'eau, pH_2O, montre qu'au-dessus de 111 ± 1° (point de transformation) le sel se transforme en dihydrate, quelle que soit pH_2O. Le dihydrate obtenu par thermogravimétrie a pu aussi être directement préparé à partir de solutions aqueuses boriques de taux K/B = 0,65, à température élevée ($111° < t \cong 112$-113°).

En conclusion de cette étude, la formule proposée pour le borate de potassium tétrahydraté est la suivante

$$[B_4O_7 \cdot 2H_2O]^{--} \cdot 2(K \cdot H_2O)^+$$

Elle met en évidence, d'une part, la similitude de comportement des deux molécules d'eau de solvatation cationique, et, d'autre part, la nature quasi constitutive des deux autres molécules d'eau d'hydratation anionique. La formule développée, à liaisons hydrogène, suggérée par cette conclusion, serait

```
                  OH...HO
                  |      |
                 /B\    /B\
                O    O     O
                |          |
               /B\        /B\
(H2O·K)+ -O/     \OH· HO/     \O- +(K·OH2)
```

E. Calvet, H. Thibon et H. Patin. — **La décomposition spontanée des solutions alumino-sodiques.**

Après avoir brièvement rappelé les travaux qu'ils avaient déjà, en utilisant l'interférométrie et la microcalorimétrie, effectués en 1950 et 1951 en vue d'élucider le mécanisme de la décomposition des solutions alumino-sodiques, les auteurs indiquent avoir repris récemment l'étude optique de la décomposition spontanée de ces solutions en s'attachant plus particulièrement à suivre les variations d'indice au cours du « vieillissement » qui précède l'apparition du précipité microcristallin de trihydrate.

Pendant cette phase de la réaction, le microcalorimètre qui ne décèle aucun effet thermique appréciable, ne peut être en effet que d'un faible secours. L'étude optique était basée sur l'enregistrement photographique en fonction du temps du tableau de franges d'équiréfringence obtenu en utilisant un interféromètre Jamin. Elle a comporté soit l'étude simple du vieillissement d'une solution d'aluminate, soit l'application de la méthode de diffusion verticale dans les liquides.

Elle a permis de mettre en évidence une évolution nette de la solution avant la précipitation correspondant à un changement de la structure des particules dissoutes.

Georges Blet, chef du Laboratoire de Photométrie au C.R.S.I.M., 66, rue Saint-Sébastien, Marseille. — **Présentation d'un nouveau photocolorimètre.**

L'appareil présenté a bénéficié, dans sa conception, des derniers travaux effectués par l'auteur sur les cellules photoélectriques. Ce photomètre monocellule est établi avec un nouveau circuit électrique faisant l'objet d'un brevet du CNRS et garantissant une parfaite proportionnalité de la réponse de la cellule à l'éclairement et l'absence totale de phénomènes de fatigue. L'alimentation se fait sur secteur alternatif 110 ou 220 volts avec un régulateur incorporé; de plus le circuit de mesure est autocompensateur, ce qui assure une remarquable fidélité. La graduation en densité optique s'étend de zéro à deux sur une échelle linéaire de 40 cm de long. La précision des mesures de concentration est donc constante : elle est égale à la reproductibilité des mesures, soit ± 0,002 en densité. La mesure peut se faire en cuve à faces taillées optiquement et même en tubes à essais quelconques. En effet, une constitution géométrique particulière du faisceau lumineux, associée à l'immersion du tube dans la cuve contenant le solvant, réduit les aberrations à très peu de choses et permet l'emploi de tubes non calibrés. Les filtres utilisés peuvent être soit des Wratten, soit des filtres en verre teinté, soit même des filtres interférentiels vu la grande réserve de sensibilité de l'appareil. Un filtre anticalorique interférentiel protège contre tout échauffement les solutions à essayer. Un accessoire permet de faire des mesures colorimétriques par réflexion avec les mêmes performances.

En résumé, cet appareil avec une graduation linéaire en densité, très sensible et très stable de maniement très rapide grâce à sa possibilité d'emploi de tubes ordinaires est d'emploi tout indiqué en chimie minérale, organique ou biologique.

Ce photomètre fabriqué industriellemenf sous licence du CNRS est disponible aux Etablissements ERAL.

J. Salvinien, Faculté des Sciences de Montpellier. — **Front de première précipitation dans le cas d'une double diffusion à bases de départ planes et parallèles.**

Nous avons déjà montré que, dans le cas où l'on peut admettre l'existence d'un produit de solubilité, le front de première précipitation se forme à des distances f_1 et f'_1 des

bases de départ telles que $f_1/f'_1 = D/D'$, D et D' désignant les coefficients de diffusion respectifs des deux réactifs. Ce cas se présente souvent lorsqu'il s'agit d'électrolytes en solutions aqueuses.

Mais on ne peut plus invoquer l'existence d'un produit de solubilité dans le cas des réactifs immunochimiques. Le front de première précipitation doit se former en des points où C = C', C et C' désignant les concentrations des réactifs exprimées en équivalents (point d'équivalence). Il est alors facile de montrer que $f_1/f'_1 = \sqrt{D}/\sqrt{D'}$.

La position du front de première précipitation est très sensible à l'engagement de l'un des réactifs avec le milieu de diffusion. Ce fait peut servir de base à l'étude de l'action des corps diffusants sur le milieu de diffusion.

J. Jullien et G. Lamaty. — **Sur la structure de la cyclohexanedione-1-4.**

Les résultats quantitatifs relatifs à la réactivité de cette cétone ne se prêtant à aucune interprétation simple (forte accélération dans l'addition sur le carbonyle : *Bull. Soc. Chim.* 1957, 656; forte accélération dans la mobilité des hydrogènes : l'un de nous et Nattaghe, *Bull. Soc. Chim.* sous presse) nous avons été conduits à en étudier la structure.

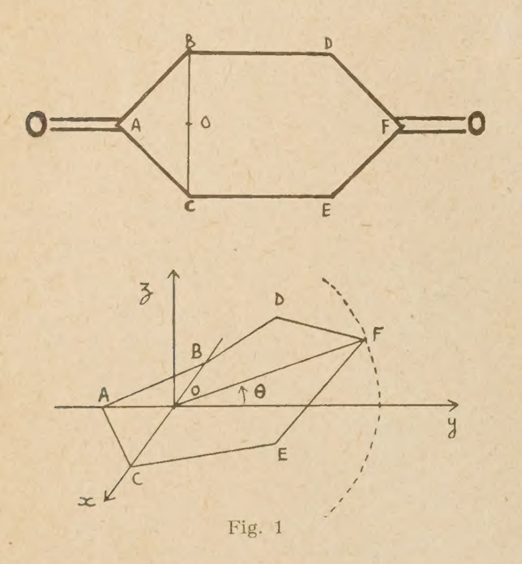


Fig. 1

De premiers résultats (*Bull. Soc. Chim.* 1955, 765) avaient montré la nécessité de faire intervenir une infinité de formes géométriques dépendant d'un paramètre θ, et non pas seulement les deux formes particulières « bateau » et « chaise » précédemment proposées (Le Fèvre et Le Fèvre 1935, 1696). Ces premiers résultats étaient de nature purement géométrique et n'impliquaient aucune hypothèse physique ou chimique.

Moyennant certaines hypothèses de cette nature, nous allons pouvoir maintenant calculer l'énergie qui s'attache à chacune de ces formes, et qui apparaîtra ainsi comme une fonction du paramètre θ. Le point de départ est une formule déduite de K.S. Pitzer (*J.C.P.* 1940, 8, 711) selon Kuhn (*J.C.P.*, 1947, 15, 843) : E(Kcal./mol.) = 1,3 cos 3 θ + 0,6 cos θ, qui donne l'énergie liée à la rotation θ autour d'une liaison C — C d'une paraffine $RCH_2 — RCH_2$; nous avons appliqué cette relation aux liaisons CE et BD de la figure pour la cyclohexane-dione. Nous avons utilisé pour les quatre autres liaisons de la molécule une formule du même type que nous avons établie en tenant compte de la barrière énergétique admise pour la rotation autour d'une liaison C — C impliquant un C de carbonyle $CH_3 — CO — CH_3$ (Schumann et Aston, *J.C.P.*, 1938, 6, 485) : E (Kcal./mol.) = 0,5 cos 3 θ. Les 6 angles θ ainsi introduits sont égaux deux à deux, comme l'a montré l'étude géométrique précédente; cette même étude nous a également permis de les exprimer en fonction de θ, donc d'exprimer l'énergie totale liée à la rotation en fonction de θ. Le résultat de ce calcul est donné dans la colonne 2 du tableau ci-après (E_r). Nous avons également pris en considération l'énergie coulombienne (E_c) liée aux interactions électrostatiques entre les deux dipoles constitués par les carbonyles : nous avons pris le moment dipolaire de chaque carnyle égal à 2,79 D, d'après la valeur admise pour les carbonyles monocétoniques; la distance et l'orientation des deux carbonyles est une fonction de θ que nous savons également calculer. Une convention est cependant nécessaire pour le calcul de E_c : nous avons admis que les charges électriques partielles correspondant aux dipoles sont localisées sur les atomes de C et de O en admettant comme distance C = O 1,23 Å. Les résultats de ce calcul de E_c sont données dans la colonne 3 du tableau.

Nous nous sommes bornés à la considération de ces deux termes énergétiques E_c et E_r dans l'évaluation de l'énergie liée à chacune des formes géométriques, et leur somme est indiquée dans le tableau (colonne 4) en fonction de θ.

Nous pouvons maintenant, en utilisant la formule de Boltzmann, envisager le peuplement des différents niveaux énergétiques correspondant aux différentes formes géométriques. Cette formule entraîne que la fraction de molécules N qui peuplent les niveaux énergétiques correspondant aux valeurs inférieurs ou égales à la valeur O du paramètre est donnée par la relation :

$$N = \int_{-\theta}^{+\theta} \exp\left(- E(\theta)/RT\right).\,(d\theta)/N_{tot},$$

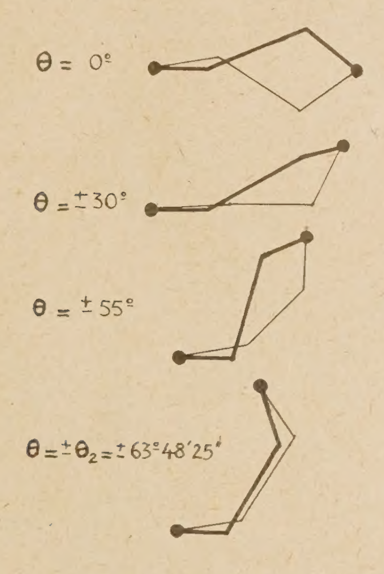
N_{tot} étant le nombre total de molécules considérées, donné par la relation : $N_{tot} = \int_{-\theta e}^{+\theta e} \exp\left(- E(\theta)/RT\right).\,d\theta$. Le calcul ainsi possible dans le cadre de ces hypothèses fournit les résultats exprimés en N % dans la colonne 5 du tableau (c'est-à-dire en pourcentage de molécules peuplant les niveaux énergétiques correspondant aux valeurs de θ inférieures ou égales à la valeur considérée).

Présenté ainsi, le calcul conduit à négliger la forme « chaise », puisque celle-ci correspond à une valeur précise du paramètre θ et n'admet pas — selon nos simplifications — de variations de cette valeur : sa probabilité devient nulle. En réalité une approximation moins brutale conduit à admettre un rapport fini entre la concentration de la forme chaise et celle de l'ensemble des formes mobiles, mais l'évaluation de ce rapport reste difficilement accessible; elle implique le calcul et la

Formes géométriques

(1) θ	(2) E_r	(3) E_c	(4) E	(5) N %	(6) μ
0°	0	0	0		0
± 5°	0,003	0,002	0,005	19,5	0,34
± 10°	0,027	0,005	0,032	38,4	0,68
± 15°	0,079	0,014	0,093	56,1	1,03
± 20°	0.173	0,023	0,196	71,4	1,37
± 25°	0,601	0,052	0,653	92,3	2,01
± 30°	0,064	0,064	1,128	97,1	2,39
± 40°	0,655	0,098	1,753	99,1	2,71
± 45°	2,318	0,130	2,448	99,8	3,08
± 50°	3,316	0,169	3,485	100	3,42
± 55°	4,628	0,217	4,845	100	3,68
± 60°	6.222	0,277	6,499	100	3,91
± θ_1	7,619	0,333	7,982	100	4,17
« chaise »	2,703	0,055	2.643		

discussion de la fonction de partition de vibration qui dans la forme « chaise » correspond à la fonction de partition de rotation de la forme mobile (cf. HAZEBROOK et OCSTEROFF, *Disc. Far. Soc.*, 1950, **10**, 87); remarquons seulement que l'énergie de cette forme conduit à la comparer aux 0,2 % de molécules flexibles qui restent lorsque $\theta = 45°$. Nous avons donc poursuivi le calcul dans le cadre de l'approximation qui vient d'être discutée, c'est-à-dire en négligeant le peuplement de la forme chaise.



Ce calcul nous a conduit à une estimation du moment dipolaire moyen dans le cas d'un peuplement des formes géométriques correspondant à la colonne 5 du tableau; il a nécessité le calcul préalable du moment dipolaire de chacune de ces formes à partir de leurs caractéristiques géométriques connues et du moment dipolaire de chaque carbonyle pris égal à 2,79 D : ce moment apparaît comme une fonction de θ et les résultats sont reportés dans la colonne 6.

Les colonnes 5 et 6 fournissent ainsi respectivement le peuplement et le moment dipolaire de chaque forme : le moment dipolaire moyen devient calculable à l'aide de la formule connue : $\mu_2 = 1/N_{tot}. \int_{-\theta e}^{+\theta e} \mu(\theta)^2. \exp(-E/RT).\, d\theta$, qui fournit pour le moment dipolaire moyen calculé la valeur de 1,19 D à 30° C.

Ce résultat est suffisamment voisin du résultat expérimental 1,23 D (LE FÈVRE et LE FÈVRE, *J.C.S.*, 1956, 3549) pour considérer les hypothèses proposées, et choisies les plus simples possibles comme suffisantes; bien entendu il ne confère à ces hypothèses aucun caractère de nécessité et seule leur simplicité relative nous conduit à utiliser pour la suite de nos discussions les résultats de la colonne 5.

Remarquons qu'une extension des mesures à plusieurs températures ne semble pas devoir donner la possibilité de confirmer ces hypothèses; en effet, les calculs précédents (population et moment dipolaire des différents niveaux) ont été effectués aussi pour $t = 10°$ C et $t = 50°$ C. Ils conduisent à des moments calculés respectivement égaux à 1,16 et 1,21 D, dont la différence est trop faible pour laisser espérer des confirmations expérimentales significatives.

R. MARIGNAN, Mlle L. BARDET et G. GROUZAT-REYNES. — **Application de la diffusion à l'étude des milieux poreux.**

Très souvent les phénomènes de diffusion sont assez éloignés du cas idéal justiciable de la loi de Fick. La distinction entre coefficient de diffusion et de perméabilité doit alors être faite et il n'est pas indifférent d'utiliser pour les déterminations correspondantes les méthodes en régime variable ou en régime permanent.

Les auteurs, après avoir souligné que la comparaison pour un même milieu de ces deux coefficients est fertile en enseignement, montrent, à titre d'exemple, qu'il est ainsi possible d'atteindre certaines caractéristiques (porosité, « tortuosité ») des milieux poreux.

N° 1. — NOTE SUR L'EXPONENTIELLE ÉNERGÉTIQUE, $u = \exp(-E/aT)$,

par A.E. SIMCHEN,

[*Département Scientifique du Ministère de Défense, Tel Aviv* (Israël).]

(*Manuscrit reçu le 17.7.57.*)

SOMMAIRE

On étudie les propriétés, dans le système de coordonnées trirectangulaires, de la surface qui représente l'exponentielle énergétique $u = \exp(-E/aT)$, pour des valeurs positives et négatives de l'énergie. On indique les projections, sur les plans de coordonnées, des sections de cette surface parallèles aux plans de coordonnées, c'est-à-dire les courbes isothermes et les courbes iso-énergétiques, et les centres de leurs courbures maximales. Les courbes iso-énergétiques ont des points d'inflexion dont le lieu est situé sur une ligne droite parallèle au plan (E, T) et passant par l'axe des u à une distance de l'origine égale à $1/e^2$. L'axe des u ne fait pas partie de la surface $u(E,T)$.

Les valeurs absolues de la fonction u s'approchent de l'unité : 1° pour des valeurs d'énergie voisines de zéro (positives ou négatives); 2° pour des températures élevées. Pour l'origine (0,0) et pour le point à l'infini, la fonction u n'a pas de valeur définie.

Depuis son introduction, en 1887, par Svante Arrhénius, dans l'expression qui relie la vitesse de réaction chimique à sa température absolue, l'exponentielle énergétique ne cesse pas de reparaître dans les parties les plus variées des sciences physiques (théorie des quanta, mécanique statistique, cinétique chimique, etc. etc.). Il est surprenant que les discussions de cette expression soient tellement rares. Dans ce qui suit, nous essayerons de combler cette lacune et d'interpréter certaines propriétés de la fonction $u = \exp(-\mathrm{E}/a\mathrm{T})$ (E énergie, T température absolue, a constante; dimension de $[u] = 1$).

En le faisant, nous nous doutons qu'une partie de nos résultats doit être connue et qu'elle fut peut-être publiée ailleurs. Une discussion partielle de la fonction $z = a.\exp(-x/y)$ se trouve dans une publication parue en 1949 (1).

2. Le coefficient *a*.

L'expression primitive d'Arrhénius se rapportait à des *quantités macroscopiques* de matière; elle contenait la constante des gaz, $a = R$, en calories mole^{-1}. Pour des considérations *microscopiques* on prend évidemment à sa place la constante de Boltzmann, $a = k = R/N$ (N = nombre d'Avogadro). Pour des quanta d'énergie $h\nu$, on aura $u = \exp.(-\nu/\mathrm{T}\left(\frac{k}{h}\right).\ a = \frac{k}{h} = 2{,}003.10^{10}\,[\mathrm{sec\ deg}]^{-1}$. ($\nu$ = fréquence; h = constante de Planck). L'exposant étant un nombre pur, l'équation de dimension s'écrira

$$[a] = [\mathrm{E}].[\mathrm{T}]^{-1} = [\mathrm{E}] \text{ par degré,} \tag{1}$$

et pris avec les mêmes unités que E.

Tandis que, pour des questions chimiques (par exemple, pour de vitesses de réaction) on exprime E et a en cal mole^{-1} et leurs multiples, on a la tendence d'introduire dans d'autres questions des ergs mole^{-1} et leurs multiples (*).

3. Différentiation de la fonction *u*.

A partir de la définition de u (E, T) on tire par différentiation logarithmique :

$$\frac{du}{u} = -\frac{1}{a}\left(\frac{d\mathrm{E}}{\mathrm{T}} - \mathrm{E}\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}^2}\right). \tag{2}$$

De cette expression nous déduirons :

1° les dérivées isothermes et les dérivées iso-énergétiques, en posant soit T = constante et E variable, soit E = constante et T variable;

2° l'aspect général et les propriétés des courbes isothermes et des courbes iso-énergétiqus, de même que celles de la surface qui représente $u = u(\mathrm{E}, \mathrm{T})$;

3° la courbure de ces expressions.

(*) Rappelons : 10^7 ergs = 1 Joule = 0,23892 cal, l'électron-volt molécule^{-1} = 23,052 Kcal mole^{-1} $\approx 10^{12}$ ergs mole^{-1}; $R = 8{,}3145.10^7$ ergs mole^{-1} = 1,9865 cal mole^{-1}.

4. Courbes et dérivées isothermes.

En posant, dans l'équation (2), T = const., on en tire la première dérivée isotherme

$$(3)\qquad \left(\frac{\partial u}{\partial E}\right)_{T\ const.} = -\frac{u}{aT} = -\frac{\exp(-E/aT)}{aT}$$

de dimension $[E]^{-1}$; en continuant de dériver par rapport à E, on obtient la dérivée m-ième :

$$(4)\qquad \left(\frac{\partial^m u}{\partial E^m}\right)_{T\ const.} = u_T^{(m)} = \left(-\frac{1}{aT}\right)^m u,$$

et en particulier la deuxième dérivée

$$(5)\qquad \left(\frac{\partial^2 u}{\partial E^2}\right)_T = \frac{u}{a^2T^2}$$

dont le signe est toujours positif (les courbes isothermes n'ont pas de point d'inflexion). La figure 1 donne les courbes isothermes $u(E)$ pour des températures entre 100 et 2 000° K et pour des valeurs positives d'énergie allant jusque 10 Kcal mole^{-1}, avec $a = R$. Comme on voit de la figure, la valeur absolue de u tombe rapidement lorsque l'énergie mise en jeu croît; elle est déjà inférieure à 0.025 pour 10 Kcal mole^{-1} et des températures inférieures à 1 200° K.

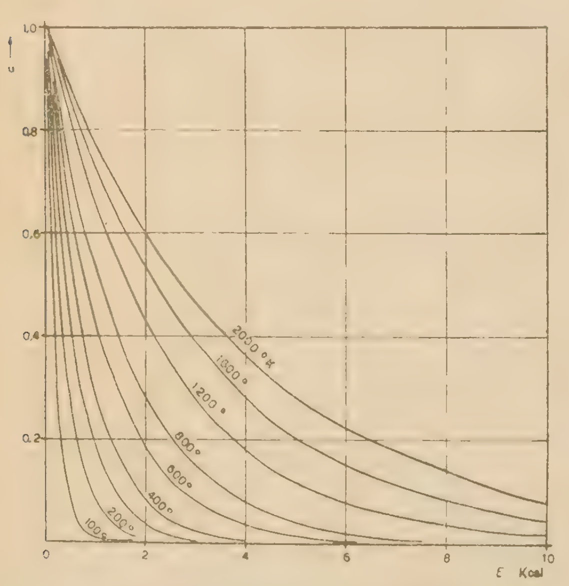


Fig. 1. — $u = \exp(-E/RT)$, courbes isothermes pour des énergies inférieures à 10 Kcal mole^{-1} et des températures entre 100 et 2 000° K.

Le rayon de courbure des courbes isothermes est

$$(6)\qquad \rho_{T\ const.} = \frac{(a^2T^2 + u^2)^{3/2}}{aT \cdot u}$$

et les coordonnées du centre de courbure se calculeront à partir des formules connues (2). On obtient les coordonnées du centre de courbure maxima en joignant aux expressions des coordonnées du centre de courbure la condition qui annule la dérivée du rayon de courbure par rapport à E. On obtient

$$(7)\qquad \frac{\partial \rho_T}{\partial E} = \frac{(a^2T^2 + u^2)^{1/2}}{aT \cdot u}(2u^2 - a^2T^2),$$

d'où

$$(8)\qquad u = aT/\sqrt{2}$$

en négligeant la valeur négative du radical.

Les coordonnées du centre de courbure maxima seront alors :

$$(9)\qquad \overline{E} = E + aT + \frac{u^2}{aT}$$

$$(9a)\qquad \overline{u} = 2u + \frac{a^2T^2}{u}$$

pour chaque température (constante et égale à) T. Les équations (9), (9a) définissent la courbe lieu des centres de courbure maxima des isothermes.

5. Courbes et dérivées iso-énergétiques.

En posant, dans l'équation (2), E = constante, on en tire la première dérivée iso-énergétique

$$(10)\qquad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{E\ const.} = \frac{E}{a}\frac{u}{T^2} = \frac{E}{a}\frac{\exp(-E/aT)}{T^2} \qquad (**)$$

de dimension $[\text{degrés}]^{-1}$; en continuant de dériver par rapport à T, on obtient pour la dérivée iso-énergétique m-ième :

$$(11)\qquad \frac{\partial^m u}{\partial T^m} = \frac{E}{a} \cdot \frac{u}{T^{m+1}} \cdot \sum_{k=0}^{k=m}\left[\frac{1}{(1-k)!} \cdot \frac{m!(m-1)!}{(m-k+1)!(m-k)!} \cdot \left(\frac{E}{a} \cdot \frac{1}{T}\right)^{m-k} \cdot \right]$$

On a, en particulier, pour les premiers coefficients numériques de $\left(\frac{E}{a} \cdot \frac{1}{T}\right)^{m-k}$:

$$(12)\qquad A_{m-1} = 1; \qquad A_{m-2} = -m(m-1);$$

$$A_{m-3} = +\frac{1}{2!}m(m-1)^2(m-2);$$

$$A_{m-4} = -\frac{1}{3!}m(m-1)^2(m-2)^2(m-3);\ \ldots,$$

(**) De (3) et (10) il s'en suit que $u(E,T)$ jouit de la propriété

$$(10a)\qquad E\frac{\partial u}{\partial E} + T\frac{\partial u}{\partial T} = 0.$$

tandis que le dernier membre qui n'est plus accompagné d'aucune puissance de $\left(\frac{E}{a}\frac{1}{T}\right)$, est égal à

$$A_0 = (-1)^{m-1} \, . \, m! \tag{12a}$$

Pour $m = 2$ on a la deuxième dérivée iso-énergétique

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T^2}\right)_{\text{E const.}} = \frac{E}{a}\,\frac{u}{T^3}\left(\frac{E}{a}\,\frac{1}{T} - 2\right) \tag{13}$$

qui s'annule pour

$$T = E/2a, \tag{14}$$

les courbes iso-énergétiques ont donc des points d'inflexion pour des températures indiquées par (14). La valeur de u(T) au point d'inflexion est

$$u_{\text{infl.}} = e^{-2} = 0{,}13\,534; \tag{15}$$

elle est indépendante de la température et de l'énergie. Le lieu des points d'inflexion des courbes iso-énergétiques est donc une ligne droite parallèle au plan (E, T), et traversant l'axe des u à une distance de l'origine égale à $1/e^2$. La projection de cette droite sur le plan (E, T) fait avec l'axe positif des températures un angle α_0 défini par

$$\text{tang}\, \alpha_0 = E/T = 2a. \tag{17}$$

Remarque. — L'angle α_0 est le cas particulier, pour $u = 1/e^2$, de l'angle α que fait la projection de la section de la surface u(E, T) par un plan u = constante. De la définition de u on obtient en logarithmant :

$$E/T = -a \, . \, ln\, u = \text{tang}\, \alpha, \tag{16}$$

(voir aussi plus bas, nº 6).

En exprimant E en Kcal mole^{-1}, a en cal mole^{-1} deg^{-1}, on a, pour E = 1 Kcal mole^{-1}, la température d'inflexion de 251º,5 K.

La figure 2 donne les courbes iso-énergétiques pour les énergies indiquées sur chaque courbe, et des températures allant jusque 2 000º K.

Le rayon de courbure des courbes iso-énergétiques est :

$$\rho_{\text{E const.}} = \frac{(a^2T^4 + E^2u^2)^{3/2}}{aE \, . \, T^2 u(E - 2aT)}. \tag{18}$$

Il possède, en fonction de T, deux minima des deux côtés du point d'inflexion, pour $0 < T_1 < E/2a$, et pour $T_2 > E/2a$ (= maxima de courbure). Le calcul de la courbe lieu des centres de courbure maxima des courbes iso-énergétiques conduit rapidement à des expressions compliquées.

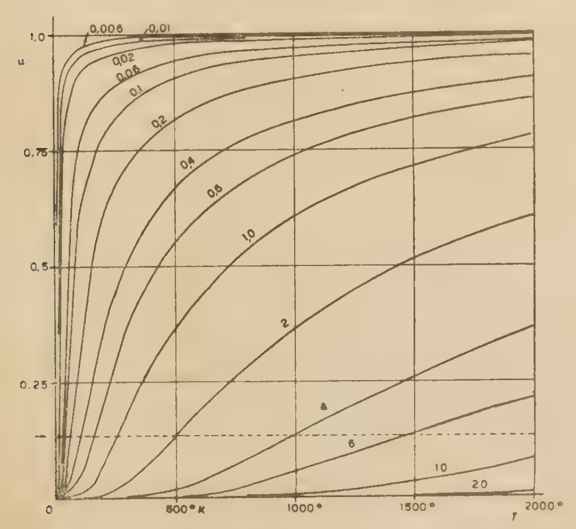


Fig. 2. — $u = \exp(-E/RT)$. courbes iso-énergétiques; les valeurs des énergies sont indiquées, en Kcal mole^{-1}, sur les courbes correspondantes. La droite lieu des points d'inflexion est indiquée en pointillé.

6. Aspect général de l'exponentielle énergétique.

Pour u constante, on obtient de la définition de u :

$$-E/T = a \, . \, ln\, u \tag{19}$$

qui, dans le système de coordonnées (E, T) est l'équation d'une ligne droite passant par l'origine (v. aussi éq. (16), (17)).

On peut donc dire que la surface u(E, T) est engendrée par une droite normale à l'axe des u et qui tourne, en partant de la position + E, tout en montant simultanément sur l'axe des u, vers la position + T et de là vers une position parallèle à l'axe des — E.

La surface u(E, T) s'étend sans discontinuité aux valeurs négatives de l'énergie au-delà de E = 0. L'exposant devient alors positif, et l'exponentielle croît sans limites à partir de $u = 1$ (pour E = 0) lorsque la valeur absolue de l'énergie augmente. La pente sous laquelle la surface u(E, T) pénètre le plan E = 0, est donnée par

$$\left(\frac{\partial u}{\partial E}\right)_{E=0,\, u=1} = -\frac{u}{aT} = -\frac{1}{aT}. \tag{20}$$

Cette pente varie avec la température comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial u}{\partial E}\right)_{E=0,\, u=1} = \frac{1}{aT^2}. \tag{21}$$

Tandis que les *isothermes* pour les valeurs négatives de l'énergie sont tout simplement la prolon-

gation des isothermes pour les valeurs positives, il en est autrement pour les iso-énergétiques : les courbes correspondant aux énergies négatives ont une allure hyperbolique avec comme asymptotes les axes u (au-dessus de $u = 1$) et T. La figure 3 représente u en fonction de E/RT (E et T en unités quelconques, mais consistentes entre elles).

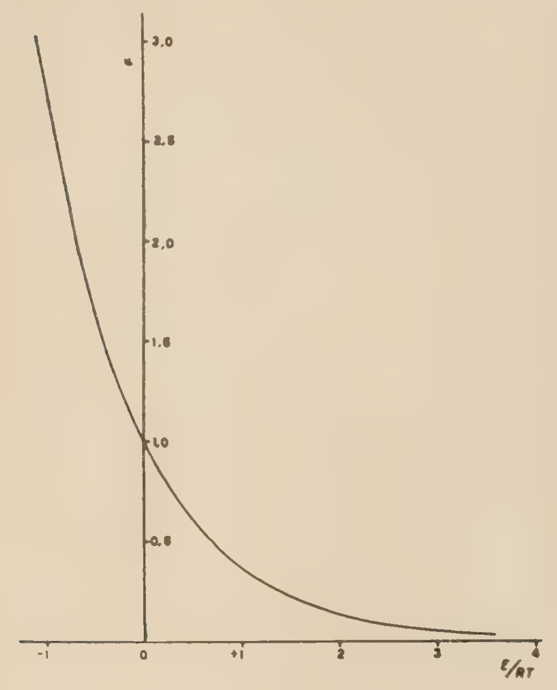


Fig. 3. — $u = \exp(-E/RT)$, pour $-1 < E/RT < 4$.

Les points à l'origine, (0, 0), et à l'infini (∞, ∞), sont indéfinis comme on voit des figures 1 et 2 :

isothermes :	$\lim\limits_{E \to 0} u = 1$	pour	$E \gtrless 0$,
	$\lim\limits_{E \to \infty} u = 0$	pour	$E > 0$.
	$\lim\limits_{E \to \infty} u = \infty$	pour	$E < 0$;
iso-énergétiques :	$\lim\limits_{T \to 0} u = 0$	pour	$E > 0$,
	$\lim\limits_{T \to 0} u = \infty$	pour	$E < 0$,
	$\lim\limits_{T \to \infty} u = 1$	pour	$E \gtrless 0$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Müller. — *Fortschritte d. Chem. Forsch.*, 1949, p. 385 ; y voir une figure qualitative tridimensionnelle de $z = a. \exp(-x/y)$.

(2) p. ex. J. Edwards. — *The Differential Calculus*, London, 1929, Macmillan éd., p. 280.

N° 2. — INFLUENCE DE QUELQUES SUBSTITUANTS SUR LA STATISTIQUE DES CHAINES PARAFFINIQUES LINÉAIRES

par N. HAMAIDE

[*Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, Laboratoire de Chimie Organique (Pr. Kirrmann) de la Faculté des Sciences de L'Université de Strasbourg.*]

(*Manuscrit reçu le* 16.9.57.)

SOMMAIRE

L'influence de quelques substituants sur les chaînes paraffiniques linéaires est étudiée. Il est montré en particulier que l'oxygène n'apporte que de faibles modifications, mais par contre que le brome amène de profondes modifications sur la statistique. Pour expliquer les résultats expérimentaux, l'auteur envisage l'hypothèse d'un couplage entre les deux extrémités de la chaîne par l'intermédiaire des atomes de brome.

Dans le but de compléter nos connaissances sur la statistique des courtes chaînes aliphatiques, nous étudions dans ce travail quelques chaînes paraffiniques ω-disubstituées. En particulier, nous considérons les ω-glycols $HO-(CH_2)_p-OH$, les ω-diméthoxyalcanes $CH_3O-(CH_2)_p-OCH_3$, les ω-dibromures $Br-(CH_2)_p-Br$. Dans tous les cas, cette étude a porté sur des produits bien définis, préparés par synthèse, de faible masse moléculaire (la condensation est inférieure à 40 atomes de carbone). Les deux méthodes que nous avons utilisées sont la mesure des moments dipolaires et la mesure des viscosités. La première fournit des résultats faciles à interprêter en termes de statistique, car cette dernière intervient directement dans le calcul du carré quadratique moyen $\overline{\mu^2}$.

Les résultats de viscosité sont sans doute plus difficiles à interprêter quantitativement, mais il existe déjà dans ce domaine un grand nombre de données et il était intéressant d'effectuer ces mesures pour compléter l'ensemble des résultats déjà acquis. On dispose d'ailleurs de possibilités d'interprétation qualitative qui semblent maintenant bien établies.

I. — Résultats expérimentaux.

Il nous a été possible d'utiliser un certain nombre de données déjà publiées dans la littérature. Dans les autres cas, nous avons effectué les mesures sur des produits que nous avons préparés nous-même et dont la synthèse est exposée par ailleurs (1). Toutes les mesures ont été effectuées dans le benzène.

a) *Viscosité intrinsèque :*

Les valeurs des viscosités intrinsèques des paraffines qui nous serviront de termes de comparaison sont tirées des travaux de Rempp (2) et de M. Brini (3). Comme ces deux auteurs, nous avons déterminé celles des dibromures et des diméthoxyalcanes en utilisant le montage décrit par Van der Wyck (4) légèrement modifié par Vallet (5), à une température de 20°.

Le tableau suivant groupe l'ensemble des résultats expérimentaux en fonction du nombre N de liaisons du squelette de la chaîne, y compris les liaisons Br-C et C-O.

N	Paraffines	Diméthoxy alcanes	Dibromures
6	— 1,31		
7		0,10	0,74
8	— 0,61		
9	— 0,41	0,40	
11	0,12		1,07
13	0,52	0,98	
14		1,12	
15		1,20	
17	1,06		
23			2,17
25		2,52	
27	2,47		
31	2,98		
32	3,20		
37		4,08	

Sur la figure 1, nous portons sur un même graphique les courbes $[\eta] = f$ (N) pour ces trois séries de produits.

b) Moments électriques dipolaires :

Pour les glycols et les dibromures (sauf le terme $p = 22$) les résultats sont tirés de la littérature ([6]). Les mesures sur les diméthoxyalcanes ont été réalisées grâce au montage décrit par Marchal et Benoit ([7]) en utilisant la méthode proposée par Guggenheim ([8]).

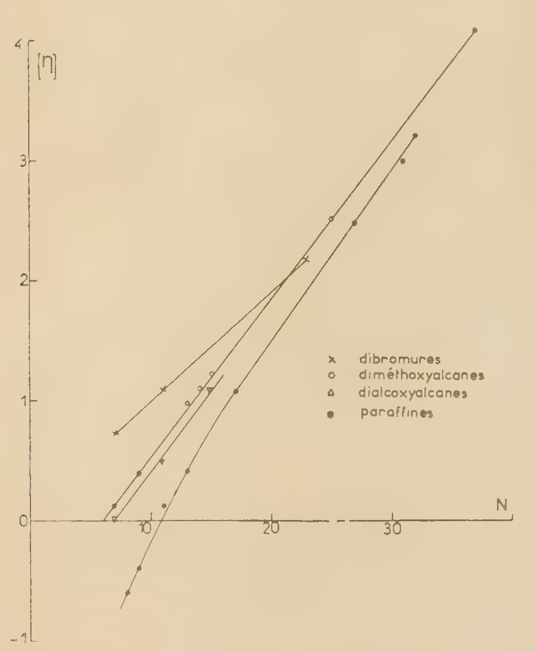


Fig. 1.

p	Glycols	Diméthoxy alcanes	Dibromures
1	5,20		
2	5,37		2,25
3	5,60	2,17	3,88
4	5,76	2,40	4,0
5			5,2
6	5,76	2,68	5,7
8		2,90	
9			6,5
10	5,76		6,5
12		2,96	
22		2,96	6,5

Les valeurs de $\overline{\mu^2}$, exprimées en C.G.S. $\times 10^{-16}$, sont groupées en fonction de p (nombre de groupes méthylènes dans le squelette), dans le tableau récapitulatif ci-dessus.

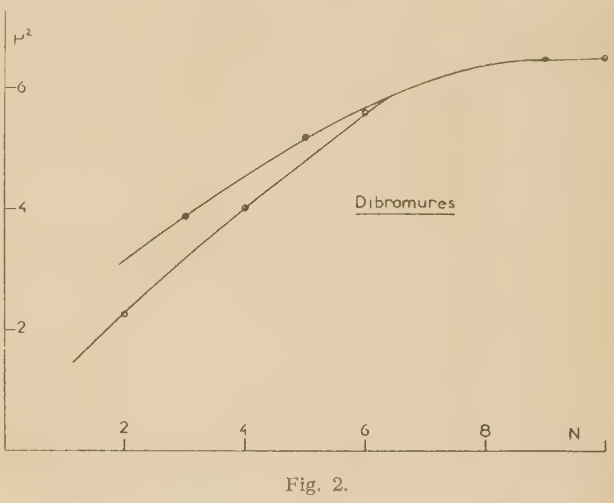


Fig. 2.

Les figures 2, 3, 4 représentent ces résultats expérimentaux. Pour essayer d'interpréter l'ensemble de ces résultats, nous allons d'abord établir une

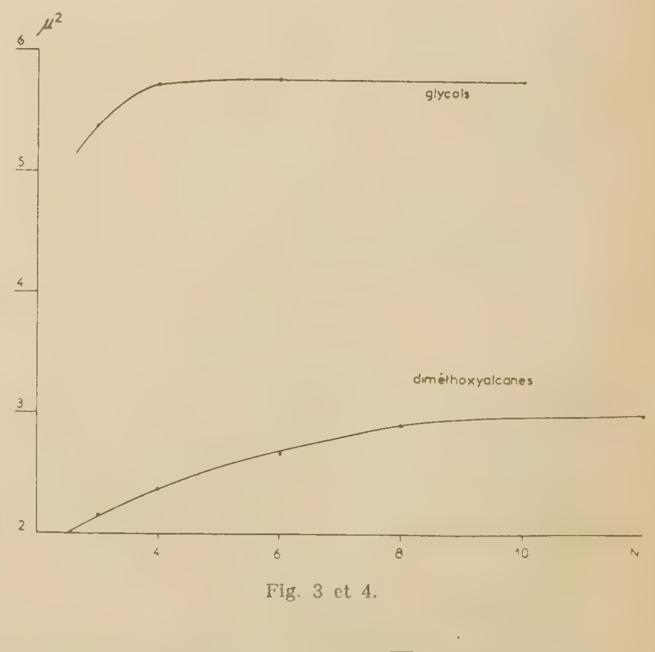


Fig. 3 et 4.

formule permettant de calculer $\overline{\mu^2}$ pour ce type de chaînes, moyennant certaines hypothèses simpli-

ficatrices, et ce n'est que dans la troisième partie de ce travail que nous discuterons l'ensemble de ces résultats.

II. — Calcul théorique du carré quadratique moyen $\overline{\mu^2}$.

Nous avons repris la méthode de calcul exposée par MARCHAL et BENOIT (7) qui l'avaient appliquée avec succès au cas des polyoxyéthylèneglycols. Elle consiste à considérer uniquement le squelette de la chaîne envisagée, symbolisée par l'ensemble des points équidistants C_i. L'angle $\widehat{C_{i-2}, C_{i-1}, C_i}$ sera constant et égal à l'angle de valence de la chaîne hydrocarbonée. Si l'on fixe le plan des atomes C_{i-3}, C_{i-2}, C_{i-1}, l'atome C_i se déplace sur le cercle Γ, base du cône de valence de C_{i-1} (fig. 5).

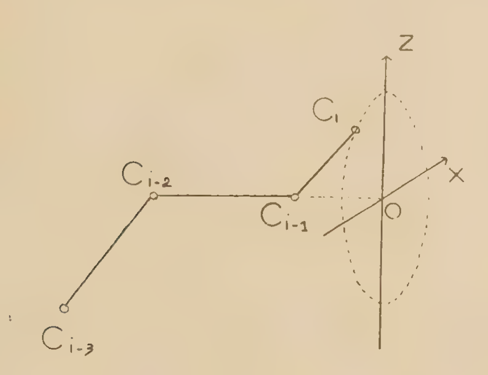


Fig. 5.

Toutes les positions de C_i sur Γ ne sont pas également probables. Pour tenir compte de ce fait, on introduit les quantités $\gamma = \cos \Phi$ et $\xi = \sin \Phi$ qui sont les valeurs moyennes des projections de la position du carbone C_i sur les axes Oz et Ox, Oz étant dans le plan des C_{i-3}, C_{i-2}, et C_{i-1} et Ox étant perpendiculaire à ce plan. Pour conduire le calcul de façon simple, nous ferons les hypothèses simplificatrices suivantes :

1) Nous admettrons que tous les atomes constituant le squelette de la chaîne sont équivalents, ce qui revient à ne considérer qu'un seul angle de valence, par exemple l'angle $\widehat{CCC}$;

2) Nous admettrons que $\xi = 0$. Ceci est justifié par le fait que la chaîne principale ne portant pas de substituants, la figure est symétrique par rapport au plan C_{i-1}, C_{i-2} et C_{i-3}.

3) Nous admettrons qu'il suffit d'un seul paramètre pour caractériser les rotations de tous les atomes de la chaîne. Cette hypothèse, légitime sans doute pour les liaisons C — C — C est peut-être plus hasardeuse pour les deux extrémités de la chaîne où les groupes polaires ont sans doute un effet important. Les valeurs que l'on pourra déterminer par comparaison avec l'expérience ne seront donc que des valeurs moyennes.

4) Nous admettrons enfin que l'« effet de volume » est négligeable, c'est-à-dire qu'il est inutile d'introduire une correction pour tenir compte du fait que deux atomes ne peuvent être simultanément au même point (9).

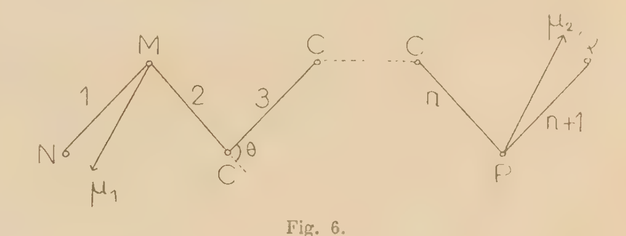


Fig. 6.

A l'aide de ces hypothèses, le calcul du moment résultant de deux groupes dipolaires portés à chaque extrémité de la chaîne s'effectue aisément. A cet effet considérons le squelette d'une telle chaîne : figure 6.

On appellera $\boldsymbol{l}$ le vecteur unitaire porté par chaque liaison et orienté dans le sens des numéros croissants; $\boldsymbol{l}$ sera numéroté arbirrairement de 1 à $n + 1$.

Sur la figure 6 :
pour les glycols $(n + 1 = p + 3)$
N et P désignent l'oxygène
M et Q désignent l'hydrogène
pour les diméthoxyalcanes $(n + 1 = p + 3)$
N et P désignent l'oxygène
M et Q désignent le carbone
pour les dibromures $(n + 1 = p + 1)$
N et P désignent le carbone
M et Q désignent le brome

Soient μ_1 et μ_2 les moments portés en bout de chaîne et μ_x leur valeur commune. On peut décomposer μ_1 et μ_2 sur les deux liaisons adjacentes. Soient μ_a et μ_b les valeurs absolues des projections de μ_1 sur l_1 et l_2. Les deux moments μ_1 et μ_2 étant identiques, on peut écrire :

$$\mu_1 = \mu_a \boldsymbol{l}_1 - \mu_b \boldsymbol{l}_2$$
$$\mu_2 = \mu_b \boldsymbol{l}_n - \mu_a \boldsymbol{l}_{n+1} \qquad (1)$$

Par définition, le carré moyen μ^2 s'écrit (2)

$$\overline{\mu^2} = (\mu_1 + \mu_2)2 = 2\mu^2_a + 2\mu^2_b - 2\mu_a\mu_b \boldsymbol{l}_1\boldsymbol{l}_2 - 2\mu_a\mu_b \boldsymbol{l}_n\boldsymbol{l}_{n+1} + 2\mu_a\mu_b \overline{\boldsymbol{l}_1\boldsymbol{l}_n} + 2\mu_a\mu_b \boldsymbol{l}_2\boldsymbol{l}_{n+1} - 2\mu^2_a \boldsymbol{l}_1\boldsymbol{l}_{n+1} - 2\mu^2_b \boldsymbol{l}_2\boldsymbol{l}_n$$

Les produits $l_i l_j$ ne dépendant que de $|j - i|$ c'est-à-dire que du nombre de chaînons qui séparent les vecteurs envisagés, on voit immédiatement que l'on a :

$$\overline{l_1 l_2} = \overline{l_n l_{n+1}} \qquad \text{et} \qquad \overline{l_1 l_n} = \overline{l_2 l_{n+1}}$$

De plus, on a la relation :

$$2\mu^2_X = 2\mu^2_a + 2\mu^2_b - 4\mu_a\mu_b\overline{l_1 l_2} \qquad (3)$$

Enfin, dans le calcul du carré moyen $\overline{R^2}$ des chaînes du type envisagé on montre [10, 11, 12] que la valeur moyenne des termes de la forme $l_i l_j$ est donnée par la relation :

$$\overline{l_i l_j} = a\lambda_1^{j-i} - b\lambda_2^{j-i}$$

où λ_1 et λ_2 sont les racines de l'équation :

$$\lambda^2 - \alpha(1 - \gamma)\lambda - \gamma = 0$$

et

$$a = \frac{\alpha - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \qquad \text{et} \qquad b = \frac{\alpha - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

Dans ces expressions, $\alpha = \cos\theta$ et $\gamma = \cos\Phi$ défini plus haut. En remplaçant dans l'expression (2) les différents termes d'après les relations ci-dessus, on arrive finalement à l'expression :

$$\overline{\mu^2} = 2\mu^2_X - 2a\lambda_1^{n-2}(\mu_a\lambda_1 - \mu_b)^2 + 2b\lambda_2^{n-2}(\mu_a\lambda_2 - \mu_b)^2 \qquad (4)$$

Selon les cas envisagés, les valeurs de μ_a et μ_b vont varier, ce qui introduira des différences dans le comportement des trois séries de corps, malgré leur similitude apparente.

a) Cas des dibromures :

Le moment est alors porté par la liaison C — Br. On en déduit donc que

$$\mu_b = 0 \qquad \text{et que} \qquad \mu_a = \mu_X = \mu_{Br}$$

L'équation (4) devient alors :

$$\overline{\mu^2} = 2\mu^2_{Br}[1 - (a\lambda_1^n - b\lambda_2^n)] \qquad (5)$$

b) Cas des diméthoxyalcanes :

Le moment est porté par la bissectrice de l'angle $\widehat{COC}$. On a donc $\mu_a = \mu_b$. L'équation (4) devient en posant

$$A = a(1 - \lambda_1)^2 \qquad \text{et} \qquad B = b(1 - \lambda_2)^2$$
$$\overline{\mu^2} = 2\mu^2_a(A\lambda_1^{n-2} - B\lambda_2^{n-2}).$$

c) Cas des glycols :

Il n'intervient aucune simplification et il faut utiliser la formule générale (4). Pour effectuer les calculs numériques de $\overline{\mu^2}$ nous avons adopté les valeurs $\alpha = 1/3$ communément admise et $\gamma = 0{,}30$ suggérée par les expériences de MARCHAL [7] sur les polyoxyéthylèneglycols et par de nombreuses données sur les hauts polymères [13].

Dans toutes ces formules, exprimant $\overline{\mu^2}$ en fonction de n on peut séparer un terme constant égal à $2\mu_X{}^2$ et un terme correctif fonction de n. λ_1 et λ_2 étant toujours inférieurs à 1, on vérifie bien que ce terme correctif tend vers 0 quand n croît, c'est-à-dire que $\overline{\mu^2}$ tend vers une limite égale à $2\mu_X{}^2$ quand la longueur de la chaîne augmente. Ce résultat avait déjà été signalé par de nombreux auteurs [14].

III. — Discusssion.

La confrontation des résultats théoriques et expérimentaux d'une part, la comparaison entre les valeurs de la viscosité et des moments dipolaires d'autre part, conduisent à un certain nombre d'hypothèses variables selon le cas envisagé.

1) *Cas des glycols :*

Les valeurs du moment global μ_{OH} et celles de ses projections μ_a et μ_b sur HO et OC sont bien connues [7] $\mu_a \simeq \mu_{OH} = 1{,}70$ D.; $\mu_a = 1{,}06$ D. La formule (4) permet alors de calculer $\overline{\mu^2}$. Les valeurs calculées et expérimentales sont rassemblées dans le tableau suivant :

n	μ^2 calculé	μ^2 trouvé
4	5,20	5,37
5	5,37	5,60
6	5,73	5,76
8	5,76	5,76
12	5,76	5,76

On voit que sauf pour $n = 4$, HO — $(CH_2)_2$ — OH, et pour $n = 5$, HO — $(CH_2)_3OH$, il y a un accord remarquable entre la théorie et l'expérience, ce qui justifie les méthodes utilisées. L'écart entre les valeurs calculées et expérimentales pour $n = 4$ et $n = 5$ n'a rien de surprenant. Les groupes oxhydriles sont alors très voisins, ce qui peut amener des modifications dans la valeur du moment élémentaire μ_{OH}. Notons cependant que les résultats sont assez peu sensibles à la valeur de γ choisie. Ainsi, avec $\gamma = 0{,}60$ on trouve pour le terme $n = 8$ la valeur $\overline{\mu^2} = 5{,}50$ au lieu de $\overline{\mu^2} = 5{,}76$ pour $\gamma = 0{,}30$

Il est donc difficile d'utiliser ces expériences pour déterminer dans ce cas la valeur de γ avec beaucoup de précision.

2) *Cas des diméthoxyalcanes* :

Dans le cas des diméthoxyalcanes, nous disposons à la fois des résultats de la viscosité et des valeurs des moments dipolaires. Si l'on se reporte à la figure 1 qui représente les valeurs de $[\eta]$ en fonction de N, on remarque que les points expérimentaux se placent sur une droite qui se rapproche très lentement de celle des paraffines pour des longueurs de chaîne croissantes. De la comparaison de ces deux courbes, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

— Pour de faibles valeurs de N, l'influence de l'oxygène est grande et entraîne des écarts importants entre les viscosités intrinsèques. Ce fait s'explique aisément si l'on admet que les interactions solvant-soluté dépendent de la nature des atomes en présence. Il devient alors évident que ces interactions introduisent d'autant plus de perturbations que le pourcentage d'hétéroatomes est plus élevé. Ces résultats s'accordent bien avec ceux cités par REMPP ([2]).

— L'effet de ces oxygènes est toutefois plus important que ce que l'on pouvait prévoir à priori. En effet, en première approximation, l'écart devrait être inversement proportionnel au nombre de chaînons, ce qui n'est pas le cas.

— Toutefois, l'aspect général des courbes semble nettement indiquer que la statistique de ces chaînes en solution benzénique est très voisine de celle des paraffines, résultat que nous devrions en principe retrouver par l'étude des moments dipolaires.

Le calcul numérique, effectué avec les mêmes données que dans le cas des glycols ($\alpha = 1/3$ et $\gamma = 0{,}30$) et avec $\mu_E = 1{,}22$ D, conduit aux résultats rassemblés dans le tableau suivant, en comparaison avec les données expérimentales :

n	$\overline{\mu^2}$ calculé	$\overline{\mu^2}$ trouvé
5	2,98	2,17
6	2,98	2,40
8	2,98	2,68
10	2,98	2,90
14	2,98	2,96
24	2,98	2,96

$\overline{\mu^2}$ atteint donc sa valeur limite dès les premiers termes, tandis que l'expérience montre que cette valeur limite n'est obtenue qu'à partir du diméthoxyoctane ($n = 10$). Cette différence, pratiquement indépendante de la valeur de γ choisie, provient sans doute de la formation de moments induits sur les groupes voisins de la fonction étheroxyde, c'est-à-dire de la polarisation de la chaîne par les deux moments terminaux. Cet effet a déjà été mis en évidence; citons par exemple le cas des esters méthyliques dont le moment a une valeur plus faible que celui des esters éthyliques ([15]). L'action inductrice d'un groupe polarisant peut affecter les trois groupes méthylènes voisins. Dans le cas des diméthoxyalcanes, on constate effectivement qu'il est appréciable jusqu'au diméthoxyhexane. Pour tenir compte de cet effet de façon rigoureuse, il faudrait connaître la valeur et la position des dipôles induits dans la chaîne. Dans ce domaine, les données sont encore trop incomplètes pour permettre une analyse quantitative.

Nous admettrons donc, ce qui semble confirmé par l'expérience, que la statistique de ces chaînes est très voisine de celle des chaînes paraffiniques et que les écarts observés tant pour la viscosité que pour les moments dipolaires s'expliquent facilement, si l'on tient compte de l'influence énergétique des atomes d'oxygène et de la polarisation de la chaîne.

3) *Cas des dibromures* :

Si l'on se reporte à nouveau à la figure 1, on constate immédiatement une grande différence dans le comportement de ces corps par rapport aux paraffines et aux diméthoxyalcanes. La droite représentative montre une pente beaucoup plus faible. Pour les faibles masses, les viscosités sont fort supérieures à celles des diméthoxyalcanes et des paraffines. Par contre, il semble que pour des valeurs de N un peu supérieures à celles étudiées, la courbe représentative coupe celle des paraffines comme elle a coupé celle des diméthoxyalcanes.

Ces phénomènes peuvent s'expliquer qualitativement de la façon suivante :

Quand la chaîne est courte, l'encombrement du brome et la valeur élevée du moment dipolaire qui lui est attaché indroduisent un effet énergétique plus grand que celui causé par l'oxygène, ce qui peut se traduire par des valeurs élevées de la viscosité.

Si la statistique de la chaîne n'était pas perturbée par ces atomes de brome, la courbe de viscosité se rapprocherait lentement de celle des paraffines comme le fait celle des diméthoxyalcanes. Or, il n'en est pas ainsi. La seule hypothèse plausible consiste à admettre que la statistique de ces chaînes est perturbée par la présence des atomes de brome. De façon plus précise, la viscosité intrinsèque dépen-

dant de l'encombrement des molécules, la taille de ces chaînes dibromées doit croître moins vite que dans les autres cas. Une forte interaction entre les deux atomes de brome terminaux tendant à favoriser les configurations pour lesquelles ces deux atomes sont rapprochés, diminuerait le carré moyen $\overline{R}^2$ et de ce fait abaisserait la valeur de la viscosité intrinsèque. Ce résultat assez surprenant se trouve confirmé par l'étude des moments dipolaires.

La formule théorique (4) montre que quelles que soient les valeurs adoptées pour γ et μ_{Br}, les points représentatifs se placent sur deux courbes distinctes suivant la parité de n. Ce résultat qui n'avait jamais été mis en évidence théoriquement et qui ressort des valeurs numériques trouvées dans la littérature, est bien justifié par la formule théorique. Ce n'est que par l'introduction des limitations de rotation sur la base du cône de valence, c'est-à-dire par l'emploi du paramètre γ que l'on peut faire apparaître cette différence de comportement entre les termes pairs et impairs. Cette disparité diminue évidemment avec des valeurs croissantes de n, puisque le terme correctif devient alors négligeable.

Il pouvait sembler à priori que le choix de la valeur de μ_{Br} ne présenterait aucune difficulté. En fait deux méthodes sont possibles. La première consiste à choisir la valeur limite atteinte par les monobromures $Br - (CH_2)_q - CH_3$. Le tableau suivant extrait de la littérature (16) montre que cette limite se situe à $\mu_{Br} = 1{,}96$ D.

q	1	2	3	4	5	8
μ..........	1,82	1,88	1,93	1,97	1,95	1,96

La seconde consiste à utiliser la valeur limite atteinte par les dibromures et à tirer μ_{Br} par la relation $\overline{\mu^2} = 2\mu_{Br}^2$.

L'expérience montre que cette valeur $\overline{\mu^2}$ pour $n = 10$ et $n = 22$ reste constante et égale à 6,5 ce qui conduit à $\mu_{Br} = 1{,}80$ D.

La contradiction entre ces deux valeurs de μ_{Br} ne peut être levée par des considérations sur la précision ou la validité des méthodes de calcul. D'ailleurs, une telle divergence n'existe pas dans le cas des alcools ($\mu_{OH} = 1{,}70$ d'où $2\mu^2 = 5{,}78$ valeur retrouvée dans les glycols) et des éthers ($\mu_E = 1{,}22$ D d'où $2\mu^2 = 2{,}98$ valeur retrouvée dans les diméthoxyalcanes).

La seule explication que nous puissions envisager actuellement suppose un couplage entre les deux extrémités de la chaîne. Un tel couplage favoriserait les positions antiparallèles des deux dipoles et conduirait de ce fait à une valeur de $\overline{\mu^2}$ inférieure à celle prévue par le calcul.

Des interactions de ce type influent certainement sur la statistique de la chaîne en favorisant les configurations plus compactes, ce qui est en parfait accord avec les hypothèses que nous ont suggérées les courbes de viscosité.

Nous ignorons encore totalement l'influence quantitative du couplage sur la statistique. Il n'est d'ailleurs pas impossible que les deux valeurs limites tirées des monobromures et des dibromures finissent par concorder pour les chaînes beaucoup plus grandes. De plus, l'examen des monobromures laisse entrevoir la probabilité de formation de moments induits par le brome. Dans ces conditions, il serait vain de tenter un calcul numérique avec l'espoir d'obtenir quelque précision et nous nous limiterons à ces considérations quantitatives.

Ce travail était terminé quand nous avons eu connaissance d'un article de J.A.A. KETELLAR et N. Van MEURS (16.) Ces auteurs ont étudié les moments dipolaires de différents alcanes α, ω, disubstitués. Ils ont obtenu des résultats expérimentaux qui confirment les nôtres mais ils n'ont pas cherché à les interpréter quantitativement en utilisant les modèles courants dans l'étude de la statistique des chaînes moléculaires.

Conclusion.

Comme le notait très justement P. REMPP, le comportement en solution des chaînes paraffiniques dépend très étroitement des substituants qu'elles portent, même s'ils sont en petit nombre. Certains ne semblent par perturber la statistique, c'est le cas de l'oxygène. Au contraire, l'introduction de brome entraîne des modifications considérables par la création d'un couplage entre les extrémités de la chaîne. Il reste à établir dans quelle mesure le couplage modifie la statistique et quelle est l'influence du solvant.

Ce travail a été effectué avec les appareils de J. MARCHAL et de P. REMPP. Leurs conseils m'ont été précieux et je tiens à leur exprimer ici tous mes remerciements.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N. HAMAIDE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, en cours de publication.
(2) P. REMPP. — *J. Chim. Phys.*, 1957, en cours de publication.
(3) M. BRINI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 346.
(4) K. H. MEYER et V. der WYCK. — *J. Chim. Phys.*, 1935, **32**, 349.
(5) VALLET. — *Thèse Strasbourg.*

(6) L. G. Wesson. — *Tables of dipole moments.*
(7) J. Marchal et H. Benoit. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 815.
(8) E. A. Guggenheim. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 573.
(9) Fixman. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1656.
(10) C. Sadron. — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 18, 145.
(11) H. Benoit. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 18.
(12) H. Benoit. — *J. Pol. Soc.*, 1948, **3**, 376.
(13) P. J. Flory. — *Principles of Polymer Chemistry.*
(14) H. Eyring. — *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 746.
(15) K. L. Wolf et W. J. Gross. — *Z. Phys. Chem.*, 1931, **B 14**, 305.
(16) J. A. A. Ketelaar et N. Van Meurs. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1957, 76, 437.

N° 3. — SUR LA THÉORIE STATISTIQUE DE LA TENSION SUPERFICIELLE DES MELANGES BINAIRES

par A. ENGLERT-CHWOLES (*) et I. PRIGOGINE.

[*Faculté des Sciences, Université*

Libre de Bruxelles.]

(Manuscrit reçu le 26.7.57.*)*

SOMMAIRE

The recent statistical theory of mixtures due to PRIGOGINE, BELLEMANS and ENGLERT-CHWOLES is applied to the surface tension. The influence of intermolecular forces and of quantum effects on the surface tension of mixtures is discussed in detail.

1. — Introduction.

La mécanique statistique de la tension superficielle des solutions est un sujet assez récent. Le cas des solutions parfaites a été étudié par SCHUCHOWITSKY [1], BELTON et EVANS [2]. Le premier calcul statistique cohérent de la tension superficielle d'une solution non parfaite est dû à GUGGENHEIM [3] et est basé sur le modèle des solutions régulières. Cette méthode a été étendue au cas des molécules de dimensions différentes par l'un de nous (I. P.) et ses collaborateurs [4].

Les limitations du modèle des solutions régulières sont bien connues (cf[6]). Basé sur l'idée d'un réseau rigide il est particulièrement mal adapté à l'étude des phénomènes superficiels à cause de la structure désordonnée de la couche superficielle qui se manifeste par l'existence d'une entropie superficielle élevée.

Il paraît donc intéressant de reprendre ce problème en utilisant les théories plus perfectionnées des solutions développées au cours de ces dernières années et spécialement la théorie du « Average potential » de PRIGOGINE, BELLEMANS et ENGLERT-CHWOLES [5, 6]. L'idée essentielle de cette théorie est que les interactions exactes entre les particules peuvent être remplacées par des interactions moyennes dépendant des titres. Cette hypothèse est raisonable en solution concentrée étant donné le nombre élevé de premiers voisins dans une solution liquide ou solide. Moyennant cette approximation, les propriétés de la solution peuvent être déduites des propriétés thermodynamiques des corps purs et des grandeurs moléculaires (interactions, masses...).

L'extension de cette méthode au cas des propriétés superficielles est très simple comme nous le verrons dans ce travail. La méthode la plus directe consiste à utiliser systématiquement la notion de tension superficielle *dynamique*. C'est la tension superficielle que l'on observerait si la composition de la phase superficielle était égale à celle de la phase volumique. L'avantage d'utiliser la tension superficielle dynamique, c'est qu'elle s'obtient directement à partir de considérations basées sur le théorème des états correspondants [7] et la théorie des solutions [5, 6] (cf. paragraphe 3). Il faut toutefois encore exprimer la tension superficielle d'équilibre (appelée tension superficielle statique) en termes de la tension superficielle dynamique. C'est l'objet du paragraphe 2.

La tension superficielle calculée par cette méthode s'exprime tout comme les autres propriétés des solutions par les propriétés des corps purs et des grandeurs moléculaires (intéractions, masses). Aucune hypothèse particulière sur la structure de la couche superficielle n'est utilisée (si ce n'est qu'elle est des dimensions moléculaires). Les données expérimentales qui existent jusqu'ici tant dans le domaine des solutions classiques que quantiques ($He^3 + He^4$) sont en bon accord avec le modèle théorique proposé.

Nous considérons ici des molécules à symétrie sphérique dont les énergies d'intéraction sont de la forme

$$\varepsilon_{ij}(r) = \varepsilon^*_{ij}\varphi(r/r^*_{ij}) \qquad (1.1)$$

où r désigne la distance entre les molécules, ε^*_{ij} et r^*_{ij} deux constantes caractéristiques moléculaires.

(*) Attachée aux European Research Associates, Bruxelles, 95, rue Gatti de Gamond.

Il est utile d'introduire les paramètres suivants (cf. [6]) (solution binaire, constituants A et B).

$$\delta = (\varepsilon^*_{BB}/\varepsilon^*_{AA}) - 1 \qquad \rho = (r^*_{BB}/r^*_{AA}) - 1$$
$$\theta = (\varepsilon^*_{AB} - \varepsilon^*_{AA}/2 - \varepsilon^*_{BB}/2)/\varepsilon^*_{AA} \qquad (1.2)$$

L'indice AA, AB, BB désigne les couples AA, AB, BB.

Ces paramètres ont pour les molécules pas trop dissemblables, des valeurs petites par rapport à l'unité. Nous nous limitons dans ce qui suit aux termes du premier et du second ordre en θ, δ, ρ ([5, 6]).

2. — Relation entre les tensions superficielles statique et dynamique.

Nous considérons le cas d'une solution binaire (constituants A et B) séparée par une surface Ω de la phase vapeur.

Rappelons brièvement les propriétés thermodynamiques d'une telle solution ([8]). La différentielle dG de l'énergie libre (*) à pression et température constantes s'écrit

$$dG = \sigma d\Omega + \mu_A{}^C dN_A{}^C + \mu_B{}^C dN_B{}^C + \mu_A{}^L dN_A{}^L + \mu_B{}^L dN_B{}^L \qquad (2.1)$$

L'indice C désigne les propriétés de la couche superficielle supposée monomoléculaire, l'indice L les propriétés de la solution homogène sous-jacente, σ la tension superficielle, N le nombre de molécules et μ le potentiel chimique. Introduisons les énergies libres par particule A et B, $\lambda^C{}_A$ et $\lambda^C{}_B$ liées aux potentiels chimiques par (cf. p. ex. ([8]) p. 141)

$$\lambda_A{}^C = \left(\frac{\partial G}{\partial N_A{}^C}\right)_{\sigma, N_B{}^C, N_A{}^L, N_B{}^L} = \mu_A{}^C + \sigma\left(\frac{\partial \Omega}{\partial N_A{}^C}\right)_{\sigma, N_B{}^C} = \mu_A{}^C + \sigma\omega_A$$
$$\lambda_B{}^C = \left(\frac{\partial G}{\partial N_B{}^C}\right)_{\sigma, N_A{}^C, N_A{}^L, N_B{}^L} = \mu^C{}_B + \sigma\left(\frac{\partial \Omega}{\partial N_B{}^C}\right)_{\sigma, N_A{}^C} = \mu_B{}^C + \sigma\omega_B \qquad (2.2)$$

Ici ω_A et ω_B désignent l'aire qu'occupe à la surface une particule A et B respectivement. Les indices qui rappellent que la dérivation est faite à température et pression constantes sont omis dans (2.2) et dans la suite de ce travail.

ω_A et ω_B sont liées par la relation

$$\Omega = N_A{}^C\omega_A + N_B{}^C\omega_B \qquad (2.3)$$

(*) G est par définition la fonction
$G = E - TS + pV = G(T,\ p,\ N_A{}^L,\ N_B{}^L,\ N_A{}^C,\ N_B{}^C, \Omega)$

Nous considérons ω_A et ω_B comme des fonctions de p, T et de la composition du système.

Lorsque la solution est en équilibre nous avons

$$\mu_A{}^L = \mu_A{}^C = \mu_A$$
$$\mu_B{}^L = \mu_B{}^C = \mu_B \qquad (2.4)$$

et dG devient

$$dG = \sigma d\Omega + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B \qquad (2.5)$$

avec

$$N_A = N_A{}^C + N_A{}^L$$
$$N_B = N_B{}^C + N_B{}^L$$

Les relations (2. 4) déterminent les titres dans la couche en équilibre avec la solution homogène.

En vertu de (2. 5) la tension superficielle à l'équilibre est donnée par la relation

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial \Omega}\right)_{N_A, N_B} \qquad (2.6)$$

Introduisons à présent la notion de la tension superficielle dynamique. La tension superficielle dynamique est la tension superficielle d'une surface fraîchement créée sur une solution. On admet que la solution est en équilibre par rapport à toutes les variables, excepté les titres de la phase superficielle. Ceux-ci sont égaux aux titres de la solution homogène. Defay et Prigogine, dans leur monographie « Tension superficielle et adsorption » ([8]) donnent une discussion détaillée de la tension superficielle dynamique.

Passons des variables T, p, Ω, $N_A{}^C$, $N_B{}^C$, $N_A{}^L$, $N_B{}^L$ utilisées dans (2. 1) aux variables T, p, N^C, N, $x_A{}^C$, $x_A{}^L$. Ce changement de variables se fait en utilisant (2. 3) écrit sous la forme

$$\Omega = N^C(x_A{}^C\omega_A + x_B{}^C\omega_B)$$

et les relations évidentes

$$N_A{}^L = x_A{}^L(N - N^C) \qquad N_B{}^L = x_B{}^L(N - N^C)$$
$$N_A{}^C = x_A{}^C N^C \qquad N_B{}^C = x_B{}^C N^C$$

d'où

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N^C}\right)_{x_A{}^C, x_A{}^L, N} = \left(\frac{\partial G}{\partial \Omega}\right)_{N_A{}^C, N_B{}^C, N_A{}^L, N_B{}^L} \frac{\partial \Omega}{\partial N^C} + \frac{\partial G}{\partial N_A{}^C} x_A{}^C + \frac{\partial G}{\partial N_B{}^C} x_B{}^C - \frac{\partial G}{\partial N_A{}^L} x_A{}^L - \frac{\partial G}{\partial N_B{}^C} x_B{}^L$$
$$= \sigma(x_A{}^C\omega_A + x_B{}^C\omega_B) + \mu_A{}^C x_A{}^C + \mu_B{}^C x_B{}^C - \mu_A{}^L x_A{}^L - \mu_B{}^L x_B{}^L \qquad (2.8)$$

Dans le cas de la tension superficielle dynamique on a

$$x_A{}^C = x_A{}^L = x_A \qquad x_B{}^C = x_B{}^L = x_B \qquad (2.9)$$

De plus nous pouvons admettre que la formation de la couche de même composition que le fluide se fait réversiblement, sans production d'entropie [9]. Ceci signifie que

$$Td_iS = [(\mu_A^C - \mu_A^L)x_A + (\mu_B^C - \mu_B^L)x_B]dN^C = 0 \quad (2.10)$$

Portons (2. 9) et (2. 10) dans (2. 8). D'où

$$(\sigma\bar{\omega})^{dyn} = \left(\frac{\partial G}{\partial N^C}\right)_{x_A{}^C = x_A{}^L, N} \quad (2.11)$$

avec

$$\bar{\omega} = x_A{}^C\omega_A + x_B{}^C\omega_B \quad (2.12)$$

Établissons ensuite une identité utile pour la tension superficielle statique. A l'équilibre on a évidemment (cf. 2. 4)

$$x_A{}^C(\mu_A{}^C - \mu_A{}^L) + x_B{}^C(\mu_B{}^C - \mu_B{}^L) = 0 \quad (2.13)$$

et en utilisant (2. 2)

$$\sigma\bar{\omega} = x_A{}^C(\lambda_A{}^C - \mu_A{}^L) + x_B{}^C(\lambda_B{}^C - \mu_B{}^L) \quad (2.14)$$

Nous nous proposons maintenant d'établir une relation entre la tension superficielle dynamique et statique. Pour le faire, nous utiliserons le concept des coefficients d'activités superficiels introduits par Butler [10]. En termes de grandeurs partielles, l'énergie libre de la solution s'écrit

$$G = G^C + G^L = N_A{}^C\lambda_A{}^C + N_B{}^C\lambda_B{}^C + N_A{}^L\mu_A{}^L + N_B{}^L\mu_B{}^L \quad (2.15)$$

$\mu_A{}^L$ a la forme bien connue

$$\mu_A{}^L = \mu_{AA}{}^L + kT\ln x_A{}^L + kT\ln\gamma_A{}^L \quad (2.16)$$

Par analogie, l'énergie libre partielle molaire $\lambda_A{}^C$ de la phase superficielle peut s'écrire

$$\lambda_A{}^C = \lambda_{AA}{}^C + kT\ln x_A{}^C + kT\ln\gamma_A{}^C \quad (2.17)$$

A partir de (2. 16), (2. 17) et (2. 14), on obtient l'expression suivante pour la tension superficielle

$$\sigma\bar{\omega} = x_A{}^C[\lambda_{AA}{}^C - \mu_{AA}{}^L + kT\ln(x_A{}^C/x_A{}^L) + kT\ln(\gamma_A{}^C/\gamma_A{}^L)] + x_B{}^C[\lambda_{BB}{}^C - \mu_{BB}{}^L + kT\ln(x_B{}^C/x_B{}^L) + kT\ln(\gamma_B{}^C/\gamma_B{}^L)] \quad (2.18)$$

Lorsque x_A tend vers l'unité (2. 18) devient

$$\sigma_{AA}\omega_{AA} = \lambda_{AA}{}^C - \mu_{AA}{}^L \quad (2.19)$$

De même à partir de (2. 11) et (2. 15) nous avons la tension superficielle dynamique

$$(\sigma\bar{\omega})^{dyn} = x_A\sigma_{AA}\omega_{AA} + x_B\sigma_{BB}\omega_{BB} + x_AkT\ln[\gamma_A{}^C(x_A)/\gamma_A{}^L] + x_BkT\ln[\gamma_B{}^C(x_B)/\gamma_B{}^L] \quad (2.20)$$

$\gamma_A{}^C(x_A)$ et $\gamma_B{}^C(x_A)$ sont les coefficients d'activité superficiels correspondants au titre macroscopique x_A.

La relation (2. 20) est identique à (2. 18) si l'on y porte $x_A{}^L = x_A{}^C$, $x_B{}^L = x_B{}^C$. On peut exprimer ce fait en écrivant $(\Delta x_A = x_A{}^C - x_A{}^L)$

$$(\sigma^{st})_{\Delta x_A = 0} = \sigma^{dyn} \quad (2.21)$$

Dans le cas de la tension superficielle statique les titres $x_A{}^C$ et $x_A{}^L$ sont déterminés par la relation (2. 4).

Développons la tension superficielle statique en termes de Δx_A au voisinage de $\Delta x_A = 0$ jusqu'aux termes du second ordre en Δx_A. On obtient

$$\sigma^{st} = (\sigma^{st})_{\Delta x_A = 0} + \Delta x_A\left(\frac{\partial\sigma^{st}}{\partial\Delta x_A}\right)_{\Delta x_A = 0} + \frac{1}{2}(\Delta x_A)^2\left(\frac{\partial^2\sigma^{st}}{\partial(\Delta x_A)^2}\right)_{\Delta x_A = 0} \quad (2.22)$$

On peut s'attendre à ce que Δx_A soit de même ordre que δ et ρ définis au paragraphe 1. Cherchons l'expression de $\frac{\partial\sigma^{st}}{\partial\Delta x_A}$ et de $\frac{\partial^2\sigma^{st}}{\partial(\Delta x_A)^2}$

A partir de (2. 18) et de (2. 19), on obtient

$$\bar{\omega}\frac{\partial\sigma^{st}}{\partial\Delta x_A} = \bar{\omega}\frac{\partial\sigma^{st}}{\partial x_A{}^C} = \sigma_{AA}\omega_{AA} - \sigma_{BB}\omega_{BB} + kT[\ln(\gamma_A{}^C/\gamma_A{}^L) - \ln(\gamma_B{}^C/\gamma_B{}^L)] - \sigma(\omega_A - \omega_B) + kT[\ln(x_A{}^C/x_A{}^L) - \ln(x_B{}^C/x_B{}^L)] + kT\left(x_A{}^C\frac{\partial\ln\gamma_A{}^C}{\partial x_A{}^C} + x_B{}^C\frac{\partial\ln\gamma_B{}^C}{\partial x_A{}^C}\right) - \sigma\left(x_A{}^C\frac{\partial\omega_A}{\partial x_A{}^C} + x_B{}^C\frac{\partial\omega_B}{\partial x_A{}^C}\right) \quad (2.23)$$

Les deux derniers termes entre parenthèses dans (2. 23) sont nuls en vertu du caractère intensif des $\gamma_A{}^C$, $\gamma_B{}^C$, ω_A, ω_B. Pour $\Delta x_A = 0$ (2. 23) devient

$$\omega\left(\frac{\partial\sigma^{st}}{\partial x_A{}^C}\right)_{\Delta x_A = 0} = \sigma_{AA}\omega_{AA} - \sigma_{BB}\omega_{BB} + kT[\ln(\gamma_A{}^C(x_A)/\gamma_A{}^L - \ln(\gamma_B{}^C(x_A)/\gamma_B{}^L)] - \sigma[\omega_A(x_A) - \omega_B(x_A)] \quad (2.24)$$

ou

$$\omega = x_A\omega_{AA} + x_B\omega_{BB}$$

On vérifie aisément qu'on a

$$\left(\frac{\partial\sigma^{st}}{\partial x_A{}^C}\right)_{\Delta x_A = 0} = \frac{\partial\sigma^{dyn}}{\partial x_A} \quad (2.25)$$

De (2. 23) on déduit le terme dominant de la dérivée seconde de σ par rapport $x_A{}^C$. On a

$$\left(\frac{\partial^2\sigma^{st}}{\partial x_A{}^{C2}}\right)_{\Delta x_A = 0} = kT/x_Ax_B\omega \quad (2.26)$$

Il nous reste à déterminer Δx_A à partir de la con-

dition (2. 4). Rappelons que celle-ci s'écrit

$$\mu_A{}^L - \lambda_A{}^C + \sigma\omega_A = 0$$
$$\mu_B{}^L - \lambda_A{}^C + \sigma\omega_B = 0$$

où $\mu_A{}^L$ et $\lambda_A{}^C$ sont données par (2. 16) et (2. 17)
Δx_A s'écrira, à des termes d'ordre supérieur près

$$\Delta x_A = - x_A x_B[(\lambda_{AA}{}^C - \mu_{AA}{}^L) - (\lambda_{BB}{}^C - \mu_{BB}{}^L) + kTln(\gamma_A{}^C/\gamma_A{}^L) - kTln(\gamma_B{}^C/\gamma_B{}^L) - \sigma_{AA}(\omega_A - \omega_B)]/kT \quad (2.27)$$

On vérifie aisément que Δx_A peut être mis sous la forme

$$\Delta x_A = -(x_A x_B \omega/kT)\frac{\partial\sigma^{dyn}}{\partial x_A} \quad (2.28)$$

A partir de (2. 22), (2. 25), (2. 26) et de (2. 28), on obtient finalement l'expression suivante pour la tension superficielle statique

$$\sigma^{st} = \sigma^{dyn} - \left(\frac{1}{2}x_A x_B \omega/kT\right)\left(\frac{\partial\sigma^{dyn}}{\partial x_A}\right)^2 \quad (2.29)$$

Cette relation permet le calcul de la tension superficielle statique à partir de la tension superficielle dynamique, pour autant que les termes d'ordre supérieur au second peuvent être négligés. La seule hypothèse utilisée pour établir cette relation consiste à assimiler la phase superficielle à une couche monomoléculaire.

Avant de passer au calcul de la tension superficielle par la théorie des états correspondants, discutons le lien entre l'énergie libre d'excès et la tension superficielle d'excès. L'énergie libre d'excès est donnée en termes de coefficients d'activité par la relation

$$g_e{}^L = kT(x_A{}^L ln\gamma_A{}^L + x_B{}^L ln\gamma_B{}^L) \quad (2.30)$$

Par analogie, définissons l'énergie libre d'excès de la couche superficielle

$$g_e{}^C = kT(x_A{}^C ln\gamma_A{}^C + x_B{}^C ln\gamma_B{}^C) \quad (2.31)$$

En termes de coefficients d'activité, la tension superficielle statique s'écrit, à partir de (2. 29)

$$\sigma^{st}\omega = x_A\sigma_{AA}\omega_{AA} + x_B\sigma_{BB}\omega_{BB} + x_A kTln[\gamma_A{}^C(x_A)/\gamma_A{}^L] + x_B kTln[\gamma_B{}^C(x_A)/\gamma_B{}^L] - \frac{1}{2}x_A x_B[\sigma_{AA}\omega_{AA} - \sigma_{BB}\omega_{BB} + kTln(\gamma_A{}^C/\gamma_A{}^L) - kTln(\gamma_B{}^C/\gamma_B{}^L) - \sigma_{AA}(\omega_A - \omega_B)]^2/kT \quad (2.32)$$

Dans le cas d'une solution parfaite (2. 32) devient

$$(\sigma^{st})^* = x_A\sigma_{AA} + x_B\sigma_{BB} - \frac{1}{2}x_A x_B(\sigma_{AA} - \sigma_{BB})^2/kT \quad (2.33)$$

Nous avons admis dans (2. 33) que $\omega_{AA} = \omega_{BB}$
On voit immédiatement que la différence entre (2. 32) et (2. 33) pourra s'écrire, en négligeant des termes d'ordre supérieur et en conservant l'hypothèse : $\omega_{AA} = \omega_{BB}$

$$\sigma^{st} - (\sigma^{st})^* = (g_e{}^C - g_e{}^L)/\omega \quad (2.34)$$

L'influence des forces intermoléculaires est plus faible dans la couche superficielle que dans la couche homogène, car le nombre de premiers voisins dans la couche superficielle est fortement diminué et la densité de cette couche plus faible. On peut dès lors s'attendre à ce que

$$g_e{}^C < g_e{}^L$$

On aura donc, en première approximation

$$\sigma^{st} - (\sigma^{st})^* \sim - g_e{}^L/\omega \quad (2.35)$$

On peut s'attendre à ce que les écarts positifs à la loi de Raoult soient accompagnés d'une diminution de la tension superficielle, les écarts négatifs à la loi de Raoult entraînant une augmentation de la tension superficielle. Ceci correspond à une règle empirique notée depuis longtemps et un grand nombre d'exemples à l'appui de cette règle sont cités dans la monographie de Defay et Prigogine [8] Il est interessant de noter que la relation (2. 35) reste valable lorsque les grandeurs d'excès sont dues aux effets quantiques. Rappelons que dans ce cas g_e est positive. Étant donné la diminution de densité dans la couche superficielle, on peut s'attendre à ce que les effets quantiques liés à l'importance de l'énergie du zéro absolu seront plus faibles dans cette couche que dans le liquide homogène et on aura aussi $g_E{}^C < g_E{}^L$

La tension superficielle d'un mélange d'isotopes sera donc plus faible que celle d'une solution parfaite (cf. paragraphe 6).

3. — La tension superficielle et le théorème des états correspondants.

Rappelons que l'énergie d'intéraction entre deux particules dans un système qui obéit au théorème des états correspondants est de la forme [6] (cf. 1. 1)

$$\varepsilon_{ij}(r) = \varepsilon^*_{ij}\varphi(r/r^*_{ij})$$

où φ est une fonction universelle. Le théorème des états correspondants postule que l'énergie libre configurationnelle et toutes les propriétés thermodynamiques qui en dérivent sont des fonctions universelles des variables réduites $\tilde{T}$, $\tilde{V}$, $\tilde{P}$ définies par les relations suivantes

$$\tilde{T} = kT/\varepsilon^* \qquad \tilde{V} = V/Nr^{*3} \qquad \tilde{P} = pr^{*3}/\varepsilon^* \quad (3.1)$$

Le théorème des états correspondants reste valable lorsque le système comprend une phase superficielle. L'énergie libre configurationnelle G^{conf} dépend alors aussi de la surface Ω et s'écrit

$$\tilde{G}^{conf} = \eta(\tilde{T},\tilde{P},N,\tilde{\Omega}) + 3N\tilde{T} \ln r^* \qquad (3.2)$$

où

$$\tilde{\Omega} = \Omega / r^{*2}$$

et

$$\tilde{G}^{conf} = G^{conf}/\varepsilon^*$$

La tension superficielle réduite $\tilde{\sigma}$ est aussi une fonction universelle; on a en effet

$$\tilde{\sigma} = \sigma r^{*2}/\varepsilon^* = \left(\frac{\partial \tilde{G}^{conf}}{\partial \tilde{\Omega}}\right)_N \qquad (3.3)$$

Remarquons que la tension superficielle d'un corps pur est une propriété d'un système composé de 2 phases et ne dépend dès lors que d'une des variables T ou p, l'autre étant fixée par la condition d'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur. En choisissant T comme variable indépendante, on a pour un corps pur

$$\tilde{\sigma} = \sigma(\tilde{T}) \qquad (3.4)$$

où $\sigma(\tilde{T})$ désigne une fonction universelle.

Passons maintenant aux solutions. Dans l'approximation du « average potential » on remplace l'énergie d'interaction exacte d'un couple de particules quelconques dans la solution par une énergie d'interaction moyenne, dépendant de la composition ([6]). Considérons deux particules prises au hasard et soit r la distance entre elles. Si on néglige les effets d'ordre et désordre l'énergie d'interaction moyenne $\langle \varepsilon(r) \rangle$ de ces particules sera donnée par

$$\langle \varepsilon(r) \rangle = x_A^2 \varepsilon^*_{AA} \varphi(r/r^*_{AA}) + 2x_A x_B \varepsilon^*_{AB} \varphi(r/r^*_{AB}) + x_B^2 \varepsilon^*_{BB} \varphi(r/r^*_{BB}) \qquad (3.5)$$

L'indice AA, AB, BB désigne les couples AA, AB, BB.

Remplacer l'énergie potentielle exacte dans l'intégrale de configuration de la solution par une énergie potentielle moyenne revient à négliger certaines fluctuations dépendantes de la composition.

L'approximation utilisée est analogue à celle à la base du modèle cellullaire et qui consiste à remplacer le champ de force exact agissant sur une particule par un champ moyen. On peut donner à l'énergie potentielle moyenne (3. 5) une forme analogue à (3. 1)

$$\langle \varepsilon(r) \rangle = \langle \varepsilon^* \rangle \varphi(r/\langle r^* \rangle) \qquad (3.6)$$

où $\langle \varepsilon^* \rangle$ et $\langle r^* \rangle$ sont des paramètres d'interactions moyens Ce sont des fonctions des titres et des paramètres ε^* et r^* de tous les couples existants dans la solution. Les valeurs des paramètres $\langle \varepsilon^* \rangle$ et $\langle r^* \rangle$ dépendent aussi de la forme analytique de la fonction $\varphi(r/r^*)$. On admet généralement que celle-ci est correctement représentée par la loi dite 6-12

$$\varphi(r/r^*) = (r/r^*)^{12} - 2(r^*/r)^6 \qquad (3.7)$$

ε^* et $\langle r^* \rangle$ sont alors données par ([6]):

$$\langle \varepsilon^* \rangle = \frac{[x_A^2 \varepsilon^*_{AA} r^{*6}_{AA} + 2x_A x_B \varepsilon^*_{AB} r^{*6}_{AB} + x_B^2 \varepsilon^*_{BB} r^{*6}_{BB}]^2}{x_A^2 \varepsilon^*_{AA} r^{*12}_{AA} + 2x_A x_B \varepsilon^*_{AB} r^{*12}_{AB} + x_B^2 \varepsilon^*_{BB} r^{*12}_{BB}} \qquad (3.8)$$

$$\langle r^* \rangle = \left[\frac{x_A^2 \varepsilon^*_{AA} r^{*12}_{AA} + 2x_A x_B \varepsilon^*_{AB} r^{*12}_{AB} + x_B^2 \varepsilon^*_{BB} r^{*12}_{BB}}{x_A^2 \varepsilon^*_{AA} r^{*6}_{AA} + 2x_A x_B \varepsilon^*_{AB} r^{*6}_{AB} + x_B^2 \varepsilon^*_{BB} r^{*6}_{BB}}\right]^{1/6} \qquad (3.9)$$

En termes des paramètres θ, δ et ρ définis précédemment et en faisant l'hypothèse usuelle

$$r^*_{AB} = (r^*_{AA} + r^*_{BB})/2$$

les paramètres moyens $\langle \varepsilon^* \rangle$ et $\langle r^* \rangle$ s'écrivent, en négligeant les grandeurs d'ordre supérieur au second

$$\langle \varepsilon^* \rangle / \varepsilon^*_{AA} = 1 + \delta x_B + 2\theta x_A x_B - 18\rho^2 x_A x_B \qquad (3.10)$$

$$\langle r^* \rangle / r^*_{AA} = 1 + \rho x_B + \frac{17}{4}\rho^2 x_A x_B + \frac{1}{2}\rho\delta x_A x_B \qquad (3.11)$$

Grâce à (3. 6) l'énergie libre configurationnelle dans le mélange garde la même forme que celle dans le liquide pur. Dans l'approximation utilisée l'énergie libre configurationnelle et toutes les propriétés qui en dérivent sont les *mêmes fonctions universelles des variables réduites dans le mélange que dans le liquide pur.* Les variables réduites dans le mélange sont définies par ([6])

$$\langle \tilde{T} \rangle = kT/\langle \varepsilon^* \rangle \qquad \tilde{V} = V/N\langle r^* \rangle^3$$
$$\tilde{P} = p\langle r^* \rangle^3/\langle \varepsilon^* \rangle \qquad (3.12)$$

Pour autant que l'emploi d'interactions moyennes reste encore valable dans la phase superficielle, l'approximation utilisée s'étend d'une façon immédiate aux propriétés superficielles du mélange. La tension superficielle dynamique, définie comme celle d'une solution ayant le même titre à la surface et à l'intérieur sera de la forme

$$\tilde{\sigma}^{dyn} = \sigma(\langle \tilde{T} \rangle) \qquad (3.13)$$

où $\sigma(\langle \tilde{T} \rangle)$ est la même fonction que pour le liquide pur. La tension superficielle dynamique peut alors être lue à partie d'un graphique représentant la variation avec la température de la tension superficielle expérimentale du corps pur, pour autant qu'on connaisse la température réduite moyenne du mélange.

4. — Tension superficielle et forces intermoléculaires.

Introduisons la relation (3. 13) dans (2. 29). Nous aurons ainsi

$$\sigma^{st} = \tilde{\sigma}^{dyn} \frac{\langle \varepsilon^* \rangle}{\langle r^* \rangle^2} - \frac{1}{2} x_A x_B \frac{\omega}{kT} \left[\frac{\partial}{\partial x_A} \left(\tilde{\sigma}^{dyn} \frac{\langle \varepsilon^* \rangle}{\langle r^* \rangle^2} \right) \right]^2 \quad (4.1)$$

Écrivons cette expression en termes des paramètres moléculaires θ, δ et ρ.

Développons la fonction $(\tilde{\sigma}\langle \tilde{T} \rangle)$ au voisinage de la température réduite d'un des constituants, $\tilde{T}_{AA}$ par exemple, en termes de $\frac{1}{\langle \tilde{T} \rangle} - \frac{1}{\langle \tilde{T}_{AA} \rangle}$, et négligeons les grandeurs d'ordre supérieur au second. En repassant ensuite aux variables thermodynamiques non réduites, on obtient l'expression de la tension superficielle dynamique en termes des paramètres θ, δ et ρ et des propriétés expérimentales superficielles du constituant de référence.

L'expression finale s'écrit :

$$\begin{aligned} \sigma_e/x_A x_B = (\sigma^{st} - x_A \sigma_{AA} - x_B \sigma_{BB})/x_A x_B = \sigma_{AA} \left(-\frac{23}{2} \rho^2 - \rho\delta \right) \\ + (\sigma_{AA} - T\sigma'_{AA})(2\theta - 18\rho^2 - 4\theta\rho x_B + 2\rho\delta) \\ + \frac{1}{2} T^2 \sigma''_{AA}(-\delta^2 + 4\theta\delta x_B + 4\theta^2 x_A x_B) \\ - \frac{1}{2} \{(\sigma_{AA} - T\sigma'_{AA})[-\delta + 2\theta(x_B - x_A)] + 2\rho\sigma_{AA}\}^2 \omega/kT \end{aligned} \quad (4.2)$$

σ'_{AA}, σ''_{AA} sont les dérivées respectives de σ_{AA} par rapport à la température et σ_e la tension superficielle d'excès.

TABLEAU I

Propriétés thermodynamiques superficielles de N_2 à sa température d'ébullition [11].

$\tilde{T} = 77°,4$ K ; $\tilde{T} = 0{,}8$

σ	8,85 dynes/cm.
$T\sigma'$	— 16,6 dynes/cm.
$T^2\sigma''$	~ 6 dynes/cm.
$\sigma - T\sigma'$	25,4 dynes/cm.
$\omega\ (= V^{2/3})$	15.10^{-16} cm²/molécule.

Les propriétés thermodynamiques superficielles du corps pur A qui figurent dans (4. 2) sont réunies dans le tableau I dans le cas de l'azote. Si l'on ne retient que les termes du premier ordre dans (4. 2) on a

$$\sigma_e/x_A x_B = (\sigma_{AA} - T\sigma'_{AA})2\theta \quad (4.3)$$

Cette expression peut se déduire directement de la théorie des solutions conformes [7]. Dans ce cas l'énergie libre d'excès g_e est donnée par

$$g_e/x_A x_B = h_{AA} 2\theta \quad (4.4)$$

h_{AA} étant l'enthalpie configurationnelle. Notons que

$$h_{AA} < 0$$
$$(\sigma_{AA} - T\sigma'_{AA}) > 0$$

On vérifie donc bien que g_e et σ_e sont de signe contraire.

Considérons ensuite les termes du second ordre. Comparons deux situations caractéristiques :

1. *Molécules de mêmes dimensions, forces de dispersion*, $\theta = -\delta^2/8 \neq 0$, $\rho = 0$.

La formule (4. 2) se réduit alors à

$$\begin{aligned} \sigma_e/x_A x_B \delta^2 = -\frac{1}{4}(\sigma_{AA} - T\sigma'_{AA}) - \frac{1}{2} T^2 \sigma''_{AA} \\ - \frac{1}{2}(\sigma_{AA} - T\sigma'_{AA})^2 \omega/kT \end{aligned} \quad (4.5)$$

A l'aide des données du tableau 1 on trouve

$$\sigma_e/x_A x_B \delta^2 = -55 \text{ dynes/cm}$$

Le terme dû à l'adsorption à la surface du constituant à plus faible tension superficielle,

$$\frac{1}{2}(\sigma_{AA} - T\sigma'_{AA})^2 \omega/kT$$

représente la partie la plus importante, soit — 45 dynes/cm.

2. *Molécules de mêmes interactions et de rayons différents* $(\theta = \delta = 0,\ \rho \neq 0)$.

On a ici

$$\sigma_e/x_A x_B \rho^2 = -11{,}5\sigma_{AA} - 18(\sigma_{AA} - T\sigma'_{AA}) - 2\sigma^2_{AA}\omega/kT \quad (4.6)$$

De nouveau à l'aide du tableau 1 on trouve

$$\sigma_e/x_A x_B \rho^2 = -581 \text{ dynes/cm}$$

Le terme $-2\sigma^2_{AA}\omega/kT$ (le terme d'adsorption), est de l'ordre de — 22 dynes/cm et ne donne donc qu'une petite correction, contrairement à ce qui se passe dans (4. 5).

Dans les deux cas on a de nouveau

$$\sigma_e < 0 \qquad g_e > 0 \quad (4.7)$$

Il faut noter que nous avons utilisé ici la version la plus grossière du modèle des états correspondants des solutions dans laquelle l'influence des différences de rayons est fortement surestimée [6].

5. — Comparaison avec les données expérimentales.

La tension superficielle de quatre mélanges de composés relativement simples a été étudiée récem-

ment par MATHOT, BOTTELIER et ROMEROVSKI [12].

1) Cyclohexane + CCl_4 [12]
2) Cyclohexane + Néopentane [12]
3) CCl_4 + Néopentane [12]
4) Benzène + Néopentane [12]

Les trois premiers mélanges sont formés de molécules globulaires qui satisfont bien aux conditions moléculaires exigées par notre calcul. La présence du benzène dans la quatrième mélange le rend moins favorable à une comparaison quantitative avec la théorie.

Dans le tableau 3 sont rassemblées les tensions superficielles d'excès observées et les tensions superficielles calculées, à l'aide de la relation (4. 2) avec $\theta = -\delta^2/8$ (4. 2) s'écrit alors

$$\sigma_e/x_A x_B = \sigma_{AA}\left(-\frac{23}{2}\rho^2 - \rho\delta\right) + (\sigma_{AA} - T\sigma'_{AA}).$$
$$(-\delta^2/4 - 18\rho^2 + 2\rho\delta) - \frac{1}{2}T^2\sigma''_{AA}\delta^2 - \frac{1}{2}(\sigma_{AA} - \sigma_{BB})^2\omega/kT \quad (5.1)$$

Nous n'avons pas remplacé σ_{BB} dans le terme d'adsorption par un développement en série, ceci afin de réduire l'imprécision sur la valeur calculée de σ_e.

Les données expérimentales relatives aux corps purs sont réunis dans le tableau 2.

Les données expérimentales existantes ne sont pas assez précises pour pouvoir en déduire la valeur de $T^2\sigma''$. Nous avons admis que cette valeur est suffisamment petite, pour être négligée.

Les paramètres δ et ρ ont été calculés à partir des propriétés critiques, des chaleurs de vaporisation et densités [6]. L'incertitude sur ces valeurs provient en grande partie des écarts au théorème des états correspondants que présentent les substances considérées.

Pour les 3 systèmes comportant de néopentane, la valeur calculée de σ_e peut dépendre du choix de la substance de référence, étant donné que δ est grand pour ces systèmes [6]. En l'absence de données pour le néopentane, nous avons calculé σ_e en prenant le cyclohexane, le CCl_4 et le benzène comme substance de référence.

Étant donné ces limitations, les valeurs calculées de σ_e doivent être considérées commes des ordres de grandeurs. L'accord entre les valeurs expérimentales et calculées de σ_e pour ces quatre systèmes est néanmoins très satisfaisant.

Les données expérimentales permettent de vérifier si les différentes régularités prévues par la théorie sont réellement observées.

Ainsi, on trouve qu'effectivement

a) σ_e augmente avec ρ (tableau 3)
b) σ_e est du signe opposé à g_e (tableau 4).
c) les mélanges ayant de plus grandes énergies

TABLEAU II

Quelques propriétés thermodynamiques du cyclohexane, CCl_4, *benzène et néopentane à* 20° C.

	Ref.	σ	$T\sigma'$	$\sigma - T\sigma'$	$\omega = v^{2/3}$
			en dynes/cm		en cm²/molécule
	—	—	—	—	—
Cyclohexane	13)	24,99	— 36,9	61,9	32.10^{-16}
CCl_4	14)	26,70	— 36,6	63,3	29.10^{-16}
Benzène	14)	28,90	— 38,8	67,7	28.10^{-16}
Néopentane	12)	12,33	—	—	—

TABLEAU III

Comparaison des valeurs expérimentales et calculées de la tension superficielle d'excès ($T = 20°$ C, $x = 0,5$).

	ρ	δ	σ_e obs.	σ_e calc.
			dynes/cm	
	—	—	—	—
Cyclohexane + CMe_4	0,00 ± 0,01	— 0,23 ± 0,01	— 1,50	— 1,8
CCl_4 + CMe_4	0,042 ± 0,01	— 0,23 ± 0,01	— 2,55	— 2,9
Benzène + CMe_4	0,087 ± 0,02	— 0,24 ± 0,01	— 4,3	— 3,6
CCl_4 + Cyclohexane	0,033 ± 0,01	0,00 ± 0,01	— 0,54	— 0,42

CMe_4 : néopentane. Le constituant de référence est le premier inscrit.

TABLEAU IV

Comparaison des valeurs expérimentales de g_e *et de* σ_e ($x = 0,5$).

	T °C	g_e obs. cal/mole	Ref.	T °C	σ_e obs. dynes/cm
		—	—	—	—
CCl_4 + cyclohexane	25	17	15)	20	— 0,54
Cyclohexane + CMe_4	0	44	16)	20	— 1,54
CCl_4 + CMe_4	0	76	16)	20	— 2,55
Benzène + CMe_4	0	135	16)	20	— 4,3

libres d'excès ont aussi des tensions superficielles d'excès plus importantes (tableau 4).

TABLEAU V

Comparaison des valeurs expérimentales de σ_e avec les prévisions de la théorie des solutions parfaites: form. (2.33) ($x = 0,5$, T = 20° C).

	ρ	δ	σ_e obs. (dynes/cm)	„σ_e" parf. (dynes/cm)
	—	—	—	—
cyclohexane + CMe_4	0,00	— 0,23	— 1,50	— 1,6
CCl_4 + CMe_4	0,042	— 0,23	— 2,55	— 1,9
Benzène + CMe_4	0,087	— 0,24	— 4,3	— 2,4
CCl_4 + cyclohexane	0,033	0,00	— 0,54	— 0,03

Remarquons que dans le cas des solutions formées par des molécules de mêmes dimensions, σ_e provient essentiellement de ce qu'il y a adsorption à la surface de constituant à plus faible tension superficielle. La tension superficielle de ces solutions devrait donc être correctement prévue par la théorie purement thermodynamique des solutions parfaites du paragraphe 2 (formule 2.33). Par contre, dans le cas des solutions formées de molécules de dimensions différentes, on devrait observer de grands écarts entre les prévisions de la théorie des solutions parfaites et les grandeurs expérimentales. Le tableau 5 montre qu'il en est bien ainsi.

6. — Solutions d'isotopes légers à basse température.

Une généralisation du modèle cellulaire appliqué aux liquides quantiques tels que l'hélium, l'hydrogène et leurs isotopes a conduit PRIGOGINE, BINGEN et BELLEMANS [17] à exprimer les propriétés des solutions d'isotopes sous une forme analogue à celle du modèle « average potential » de la théorie des états correspondants des solutions. Ici encore, grâce à la relation (2. 29) entre la tension superficielle dynamique et statique, on peut calculer cette dernière d'une façon immédiate.

A basse température, les effets quantiques sont dus à l'importance de l'énergie du zéro absolu. Lorsque le volume par particule est grand, comme c'est le cas des liquides considérés, le mouvement des particules par rapport à leurs positions d'équilibre est très anharmonique.

L'énergie du zéro absolu est alors proportionnelle au carré de la longueur d'onde réduite de DE BROGLIE, définie par la relation: (cf. p. ex. [6]).

$$\tilde{\Lambda} = \frac{h}{d^* \sqrt{m \varepsilon^*}} \qquad (6.1)$$

où h est la constante de PLANCK, m la masse et d^* le diamètre de choc de deux particules

$$d^* = r^*/2^{\frac{1}{6}}$$

L'énergie du zéro absolu s'écrit:

$$\varepsilon(0) = \tilde{\Lambda}^2 f(\tilde{V}) \qquad (6.2)$$

où $\tilde{V}$ est le volume réduit défini par (3. 12).

On peut montrer qu'à basse température l'énergie libre d'un liquide quantique, à une même température et pression réduites, est en première approximation une fonction universelle de $\tilde{\Lambda}^2$.

L'énergie libre du zéro absolu d'un mélange de 2 isotopes se compose additivement des énergies du zéro absolu de chacun des isotopes. Elle est dès lors proportionnelle à la moyenne $x_A \tilde{\Lambda}^2_{AA} + x_B \tilde{\Lambda}^2_{BB}$.

Introduisons donc la longueur d'onde moyenne définie par:

$$\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle = x_A \tilde{\Lambda}^2_{AA} + x_B \tilde{\Lambda}^2_{BB} \qquad (6.3)$$

Toutes les propriétés thermodynamiques d'un mélange d'isotopes seront les mêmes fonctions universelles de $\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle$ que dans le cas du corps pur, à la même température et pression réduite dans l'approximation que nous considérons.

On aura, en particulier, pour la tension superficielle dynamique

$$\tilde{\sigma}^{dyn} = \sigma(\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle) \qquad (6.4)$$

où $\sigma(\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle)$ désigne une fonction universelle.

Cette fonction s'obtient à partir des tensions superficielles expérimentales des différents isotopes purs, mesurées à la même température réduite.

La relation thermodynamique (2. 29) nous donne alors la tension superficielle statique (*)

$$\sigma^{st} \quad \sigma(\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle) \frac{\varepsilon^*}{d^{*2}} - \frac{1}{2} x_A x_B \frac{\omega}{kT} \frac{\varepsilon^*}{d^{*2}} \left[\frac{\partial}{\partial x_A} \sigma(\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle) \right]^2 \qquad (6.5)$$

Développons la fonction $\sigma(\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle)$ au voisinage de la tension superficielle d'un des corps purs, σ_{AA}, en termes de $\tilde{\Lambda}^2_{BB} - \tilde{\Lambda}^2_{AA}$ jusqu'aux termes du second ordre. On obtient:

$$\sigma_e = \sigma^{st} - x_A \sigma_{AA} - x_B \sigma_{BB} = - \frac{1}{2} x_A x_B \left[\frac{\partial^2 \sigma}{\partial (\tilde{\Lambda}^2)^2} \right]_{AA} (\tilde{\Lambda}^2_{BB} - \tilde{\Lambda}^2_{AA})^2$$
$$- \frac{1}{2} x_A x_B \frac{\omega}{kT} (\sigma_{AA} - \sigma_{BB})^2 \qquad (6.6)$$

Le dernier terme dans (6. 5) et (6. 6) provient de l'adsorbtion du constituant à plus faible tension superficielle à la surface. Ce même terme apparaît dans le cas des solutions parfaites (2. 33). Le signe de σ_e dans (6. 5) dépend du signe de $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle^2}$. Celui-ci

(*) Nous utilisons ici la constante d^* qui apparaît dans l'expression usuelle de $\tilde{\Lambda}$, au lieu de la constate r^*.

étant positif (cf. fig. 1) nous pouvons conclure que les effets quantiques abaissent la tension superficielle.

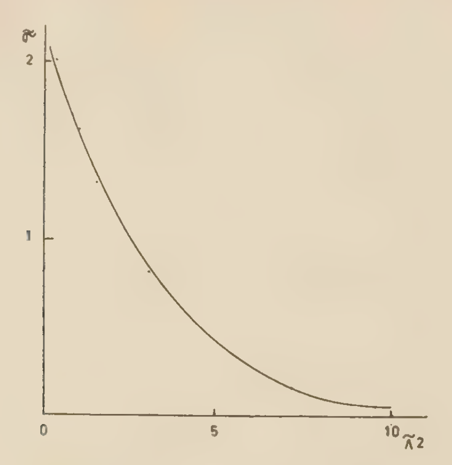


Fig. 1. — Variation de la tension superficielle réduite $\tilde{\sigma}$ en fonction de $\tilde{\Lambda}^2$, à la température réduite $\tilde{T} = 0,132$.

Le graphique est établi à partir des tensions superficielles du Ne, T_2, D_2, H_2, He^4 et He^3.

La tension superficielle des 4 premières substances a été calculée d'après la formule (cf. ref. 22, p. 431).

$$\tilde{\sigma} = \beta(\tilde{T}_c - \tilde{T})^{\frac{11}{9}}$$

où β est une fonction de $\tilde{\Lambda}$ et $\tilde{T}_c = kT_c/\varepsilon^*$, T_c étant la température critique. Les valeurs de β et $\tilde{T}_c$ sont tirées de la réf. 22, chap. 6,6.

La tension superficielle de He^4 et He^3 : réf. 18 et 19, respectivement.

Le même résultat a été obtenu par des considérations qualitatives, à la fin du paragraphe 2.

Comparaison avec l'expérience.

Le seul système pour lequel existent des données numériques est une solution très diluée de He^3 dans He^4 étudiée dans l'intervalle des températures entre 1.35° K et 2.1° K [18].

Les données expérimentales relatives aux constituants purs sont données dans le tableau 6.

TABLEAU VI

Propriétés expérimentales de He^3 *et* He^4 *purs.*

($T = 1,35°$ K ; $\tilde{T} = 0,132$).

	$\tilde{\Lambda}^2$	σ dynes/cm	V cm³/mole	$\omega = v^{2/3}$ cm²/molécule
He^3	9,50	0,117 [19]	37,9 [20]	15.10^{-16}
He^4	7,13	0,345 [18]	27,6 [21]	$12.8\ 10^{-16}$

Le titre en He^3 de la solution la plus concentrée est 0.05. La tension superficielle de cette solution à 1.35° K ($\varepsilon^*/k = 10.22°$ K, cf. [22]), $\tilde{T} = 0.132$.) est 0.302 dynes.

La longueur d'onde réduite moyenne $\langle\tilde{\Lambda}^2\rangle$ pour ce mélange est 7.25. A partir du graphique représentant la tension superficielle réduite en fonction de $\tilde{\Lambda}^2$ à $\tilde{T} = 0.132$ (fig. 2) on trouve que la tension super-

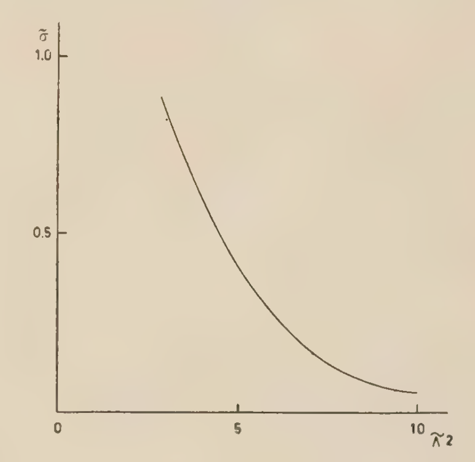


Fig. 2. — Variation de la tension superficielle réduite $\tilde{\sigma}$ en fonction de $\tilde{\Lambda}^2$, à la température réduite $\tilde{T} = 0,132$ (partie de la fig. 1 agrandie).

ficielle réduite dynamique de ce mélange est 0.150, ce qui correspond à 0.324 dynes/cm

($\varepsilon^*/d^{*2} = 2,16$ dynes/cm, cf.[22]).

On trouve

$$x_A\sigma_{AA} + x_B\sigma_{BB} = 0.334 \text{ dynes/cm}$$
$$\sigma_e \text{ calculé} = -0.02 \text{ dynes/cm}$$
$$\sigma_e \text{ observé} = -0.03 \text{ dynes/cm}$$

Le terme d'adsorption $-\frac{1}{2}\, x_A x_B(\sigma_{AA} - \sigma_{BB})^2\omega/kT$ est de -0.01 dynes/cm.

Dans cet exemple, les valeurs calculées et observées de σ_e sont peu précises. Néanmoins l'accord entre ces valeurs est en faveur du modèle décrit.

En conclusion, les prévisions du modèle développé dans ce travail semblent être en bon accord avec les données expérimentales existantes. On peut espérer que de nouvelles mesures expérimentales sur des systèmes simples (gaz rares liquéfiés, isotopes de l'hydrogène...) permettront de se faire une idée plus précise de son domaine de validité.

Notre travail utilise tout comme nos travaux précédents la notion de potentiel chimique de la couche supposée monomoléculaire. Dans certains cas il est possible d'éviter toute hypothèse sur la couche et de déduire la tension superficielle de l'évaluation directe de l'intégrale de configuration. Cette

méthode est développée dans un travail séparé par M. A. Bellemans [23].

Notons enfin que la méthode utilisée s'étend aussi au cas des molécules de dimensions différentes. Nous y reviendrons aussi dans un travail séparé.

***

Nous remercions vivement MM. Bellemans et Defay à qui nous devons d'intéressantes suggestions utilisées dans ce travail ainsi que MM. Mathot, Bottelier et Romerovski qui ont effectué les mesures expérimentales. Enfin l'un de nous (A. Englert-Chwoles) exprime sa reconnaissance aux European Research Associates, Bruxelles, qui lui ont permis d'achever ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Schuchowitsky. — *Acta Physiochimica URSS*, 1944, **19**, 176, 508.
(2) J. W. Belton et M. G. Evans. — *Tr. Far. Soc.* 1945, **41** 1.
(3) E. A. Guggenheim. — *Tr. Far. Soc.*, 1945, **41**, 150.
(4) I. Prigogine. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 33.
I. Prigogine et L. Saroléa. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 807.
(5) I. Prigogine, A. Bellemans et A. Englert-Chwoles. *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 518.
(6) I. Prigogine. — « *The molecular theory of solutions* », North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957.
(7) H. C. Longuet-Higgins. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A 205**, 247.
(8) R. Defay et I. Prigogine. — « *Tension superficielle et adsorption* », Desoer, Liège (1951. — *Tension superficielle dyn.*, Chap. v. — *Tension superficielle des solutions*, Chap. xii.
(9) O. K. Rice. — *J. Phys. Chem.*, 1927, **31**, 207.
R. Defay. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 299.
(10) J. A. V. Butler. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1932, **A 135**, 348.
(11) E. C. C. Baly et F. G. Donnan. — *Trans. Chem. Soc.*, 1902, **81**, 207.
(12) V. Mathot. — *J. Phys. Chem.* (à publier).
P. Bottelier. — Mémoire de Licence, Bruxelles, 1955.
M. Romerowski. — Mémoire de Licence, Bruxelles, 1956.
(13) M. Hennaut-Roland et L. Lek. — *Bull. Chim. Belg.*, 1931, **40**, 177.
(14) H. D. Harkins et Y. C. Cheng. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 35.
(15) G. Scatchard, S. E. Wood et J. M. Mochel. — *J. A. C.S.* 1940, **62**, 712.
(16) V. Mathot et A. Desmyter. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **21**, 782.
(17) I. Prigogine, R. Bingen et A. Bellemans. — *Physica*, 1954, **20**, 383.
(18) B. N. Eselson et N. G. Berezniak. — *Dok. Ak. Nauk.*, 1954, **98**, 569.
(19) B. N. Eselson et N. G. Berezniak. — *Dok. Ak. Nauk.*, 1954, **98**, 365.
(20) J. C. Daunt. — *Advances in Phys.*, 1951, **1**, 209.
(21) W. H. Keesom. — « Helium », Elsevier, Amsterdam, 1942.
(22) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss et R. B. Bird. — « *Molecular theory of gases and liquids* », John Wiley et Sons, New-York; Chapman et Hall, London.
(23) A. Bellemans. — *Bull. Ac. Roy. Belgique* (Cl. Sc), à paraître 1957.

N° 4. — RECHERCHES SUR LE MÉCANISME DES RÉACTIONS CHIMIQUES PAR LES MÉTHODES ISOTOPIQUES

I. — Échange de l'hydrogène et réactions avec transfert d'hydrogène,

par A. E. Brodsky.

[*Institut de Chimie Physique de l'Académie des Sciences de l'Ukraine, Kiev, (U.R.S.S.)*]

(*Manuscrit reçu le* 25.2.57.)

A. — INTRODUCTION

Les méthodes isotopiques ont pris une grande extension dans l'étude du mécanisme des réactions chimiques et de ses relations avec la structure des molécules ([1]). Dans le présent article et dans l'article suivant, nous allons nous limiter à l'exposé des recherches faites dans cette direction à l'Institut de Chimie Physique de l'Académie des Sciences de l'Ukraine au cours de ces dernières années et ne mentionnerons les travaux effectués ailleurs que dans la mesure où ils se rapportent aux mêmes questions. En utilisant les isotopes comme indicateurs dans les réactions chimiques nous avons prêté une attention particulière au mécanisme et aux règles des échanges isotopiques, puisque ceux-ci représentent un modèle des réactions usuelles et fournissent ainsi un accès direct vers la solution du problème fondamental de la chimie, celui des relations entre réactivité chimique et mobilité des constituants des molécules d'un côté, et leur structure, le milieu et les constituants des réactions de l'autre.

Nos recherches ont été restreintes aux réactions homogènes en milieu liquide; les réactions en phase gazeuse et les réactions hétérogènes ne sont pas envisagées dans ces articles ([3]). Nous n'examinerons presque pas les réactions de radicaux et les réactions en chaîne. La longueur des articles nous oblige à omettre les détails expérimentaux et une discussion plus complète des recherches qui ont été déjà publiées. On les trouvera en référence. Nous accorderons plus de place, par contre, aux travaux qui n'ont pas encore été publiés en détail.

Dans ce premier article seront envisagés : l'échange de l'hydrogène et le mécanisme de quelques réactions d'oxydo-réduction, de réarrangement et de tautomérisation qui sont accompagnées du transfert d'hydrogène, le deuxième article étant consacré aux réactions d'échange de l'oxygène, du soufre et de l'azote.

B. — ÉCHANGE DE L'HYDROGÈNE EN SOLUTION

Deux types d'échange.

Les nombreuses données expérimentales sur l'échange de l'hydrogène en solution font apparaître clairement le rôle de la nature des liaisons. Il est connu depuis longtemps que, des cas particuliers exceptés, l'échange ne s'effectue pas dans le cas des liaisons C — H des composés organiques ou bien qu'il y est fortement gêné. Au contraire, dans le cas des liaisons O — H, Cl — H, Br — H et certaines autres il s'effectue à une vitesse trop grande pour être mesurée (*).

Ce serait cependant trop primitif de classer les échanges de l'hydrogène seulement selon la nature des liaisons impliquées. Les différences énormes mentionnées ne peuvent être attribuées à aucune

(*) Nous désignons par convention comme étant de vitesse trop grande pour être mesurée les réactions d'échange pour lesquelles l'équilibre isotopique est atteint plus vite que ne dure la séparation des participants (ordinairement des secondes ou quelques minutes). Les nouvelles méthodes de mesure de vitesse de réactions ultra-rapides n'ont pas encore été appliquées à l'échange isotopique. La possibilité de mesurer et de différencier la cinétique des réactions d'échange qu'on désigne maintenant globalement comme des vitesses trop grandes pour être mesurées serait un grand succès pour l'étude de leur nature.

des propriétés physiques des liaisons, si l'on fait abstraction de la structure de l'ensemble des molécules dont elles font partie. En particulier, les liaisons C — H ne présentent pas de raisons qui pourraient expliquer leur comportement exceptionnel envers l'échange de l'hydrogène. De plus, comme nous allons le voir, dans le cas des liaisons N — H ou P — H, par exemple, l'échange de l'hydrogène est de vitesse trop grande pour être mesurée dans certains composés et très ralenti ou même absent dans d'autres.

En envisageant ces différences nous avons examiné la structure des enveloppes électroniques. Dans les liaisons C — H il n'existe pas autour de l'atome du carbone de paires électroniques libres (non couplés), tandis qu'elles sont toujours présentes autour de l'atome X dans les liaisons X — H donnant lieu à un échange rapide (indépendant des substituants et de l'acidité du milieu). Il est évident que la présence de telles paires d'électrons ne participant pas à la liaison facilite dans une grande mesure l'addition du proton qui, sans elle, n'est possible que simultanément avec la rupture de la liaison X — H initiale, rupture qui rend disponible une paire d'électrons bloquée auparavant. L'énergie d'activation de la substitution synchrone est beaucoup plus petite dans le premier cas (1) que dans le second (2), où il est nécessaire de rompre la liaison qui participe à l'échange.

(1) $D^+ \rightarrow :X:H \rightarrow$; (2) $D^+ \quad X:H \rightarrow$.

Ces considérations nous amènent à une classification des échanges homogènes de l'hydrogène en solution selon deux types principaux ([1, 2]) et ceci sans tenir compte des mécanismes radicalaires qui n'ont été que peu étudiés :

(*a*) Type d'échange rapide en présence de paires électroniques libres.

(*b*) Type d'échange ralenti, en absence de ces paires libres.

L'échange de type (*a*) a toujours une très petite énergie d'activation et est toujours très rapide, n'exigeant pas de conditions spéciales, telles l'introduction de substituants activants, la présence de catalyseurs, l'acidité ou la basicité du milieu etc... L'échange du type (*b*) est plus ou moins ralenti on n'a pas lieu du tout. Son énergie d'activation et sa vitesse dépendent beaucoup des conditions qui viennent d'être indiquées, vis-à-vis desquelles l'échange du type (*a*) est peu sensible. Il faut souligner que c'est justement la dépendance de ces facteurs et non la vitesse absolue d'échange dans un système donné, qui caractérise la différence expérimentale observable entre les deux types. Dans des conditions particulièrement favorables, l'échange du type (*b*) peut être rapide, mais il devient lent ou cesse complètement si ces conditions ne sont pas remplies. Ainsi, Shatenstein et Dykhno ([23]) ont trouvé un échange assez rapide dans le groupement méthyle du toluène avec un donneur aussi basique que $ND_3 + KND_2$ liquide, tandis que ce même échange ne se produit pas avec le système $D_2O + KOD$ et ne devient observable dans ce milieu que si l'on introduit dans le toluène des groupements fortement négatifs, comme c'est le cas du 2,4-dinitroluène ([4]).

Les preuves expérimentales.

Il n'est pas nécessaire d'énumérer ici les nombreux exemples, ([1, 20]), dans lesquels on observe un échange de vitesse trop grande pour être mesurée dans les liaisons N — H (dans l'ammoniaque, les amines, les amides et les imines), O — H, Cl — H, Br — H etc..., où l'atome lié à l'atome d'hydrogène échangeable contient des paires électroniques libres. Il faut tout de même noter trois exceptions, les seules qui nous soient connues à présent. Les échanges H — D entre PH_3 gazeux et D_2O liquide ([5]) ainsi qu'entre D_2S liquide et C_2H_5OH ([6]) ou C_2H_5SH ([7]) ont des vitesses mesurables. Dans la conception que nous avons adoptée, ces exceptions doivent être attribuées à ce que les paires électroniques sont bloquées par des processus associatifs. L'eau pourrait s'ajouter coordinativement à la phosphine d'une manière analogue à celle de l'oxygène dans les composés bien connus du type $Cl_3P \longrightarrow O$. La tendance du soufre à former des liaisons coordinatives est aussi bien connue. La troisième exception est plus compliquée à interpréter : Voiévodsky et al. ([8]) ont trouvé que l'échange $H_2O + D_2O = 2HDO$ dans l'eau liquide est très lent, tandis que selon d'autres auteurs le même échange en phase vapeur ([9]), ainsi que l'échange ROH + R'OD et $ROH + D_2O$ ([10]) en phase liquide se produisent avec des vitesses trop grandes pour être mesurées. Si ces différences sont réelles, elles présentent des difficultés pour n'importe quelle interprétation du mécanisme d'échange et devraient être attribuées aux propriétés spécifiques de la liaison hydrogène dans l'eau liquide. Ajoutons que selon les mesures de Eigen ([11]) la dissociation $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$ est anormalement lente : sa constante de vitesse est 10 fois plus petite que celle de la dissociation de NH_4OH ou de CH_3COOH et 10^{16} fois plus petite que celle de la recombinaison de H_3O^+ ou OH^- avec des ions de signe opposé.

Dans toutes les substances où les paires électroniques dans les liaisons X — H sont bloquées autour de X, on trouve invariablement un échange plus ou

moins lent, qui correspond aux caractéristiques du type (*b*) exposées plus haut. Nous reviendrons sur de nombreux exemples bien connus concernant les liaisons C — H de composés organiques. Examinons d'abord quelques recherches effectuées dans notre laboratoire pour vérifier nos conceptions. Nous avons déjà dit que dans les liaisons N — H de l'ammoniaque, des groupes amine et imine, l'échange avec l'eau ([12]) et avec les amines ([10]) a lieu à une vitesse trop grande pour être mesurée. Cependant Sulima et l'auteur ([13, 14]) ont trouvé une vitesse mesurable d'échange avec l'ion NH_4^+ qui ne possède pas de paires libres sur l'azote. En présence d'acides, l'échange est encore plus lent, ce qui montre qu'il s'effectue non pas avec NH_4^+ mais avec NH_3 qui se forme par hydrolyse et que c'est la vitesse de cette hydrolyse qui détermine la cinétique de l'échange. On a trouvé ultérieurement d'autres exemples d'échange ralenti dans les sels d'ammonium substitués ([14, 15]) avec des périodes d'échange pouvant atteindre quelques heures. Il y a déjà longtemps que Briscoe, Anderson et al. ([16]) ont observé un échange lent dans les groupements M — NH_3 de sels complexes aminés (M = Co, Pt, Pd). Khaskine et l'auteur ([17]) n'ont pas trouvé d'échange H — D dans les liaisons Si — H des trisilanes R_3SiH (avec R = C_2H_5, C_6H_5 et C_2H_5O) même dans des conditions sévères et dans des milieux fortement basiques, comme $DN(C_2H_5)_2$. Soulima et l'auteur ([18]) n'ont pas non plus trouvé d'échange dans les liaisons P^V — H des acides du phosphore tandis qu'il s'accomplit facilement dans les liaisons : P^{III} — H du tautomère de l'acide hypophosphoreux (voir plus loin). C'est aussi à l'absence de paires libres qu'il faut attribuer l'absence d'échange de H_2 avec l'eau et les alcools, s'il n'y a pas de catalyseurs ou de surfaces qui facilitent la rupture de la molécule d'hydrogène, comme ceux qui provoquent la transformation ortho-para.

Notons enfin que récemment Koursanov et Parnes ont trouvé un échange rapide dans le groupement NH du phtalimide tandis que cet échange est considérablement ralenti dans le même groupe du pyrrol et du diméthyl-dicarbéthoxypyrrol. La raison en est que dans le pyrrol, comme on le sait bien d'après les données chimiques, l'azote perd en grande partie ses propriétés basiques, à cause de la conjugaison de sa paire électronique libre avec le cycle, en formant un système de six électrons π quasi benzénique.

H_3C — C(O)OC_2H_5 ; C_2H_5O(O)C — ; — CH_3 ; :N ; H

(A)

Mécanisme d'échange rapide du type (*a*).

On peut voir d'après le coefficient thermique de la conductivité anormale de Grothus dont le mécanisme est similaire, et d'après de nouvelles mesures cinétiques de réactions rapides avec transport de protons ([11]) que l'énergie d'activation de l'échange rapide (type *a*) ne dépasse pas quelques Kcal/mol. Le schéma (I) ne représente que grossièrement le caractère de l'échange de ce type. Apparemment il se produit d'une manière symétrique et synchrone dans un complexe de transition tel que :

$$XH + YD \rightarrow \begin{array}{cc} \ddot{X} & H \\ \uparrow & \downarrow \\ \vdots & \vdots \\ D\ — & \ddot{Y} \end{array} (B) \rightarrow \begin{array}{c} X: \\ | \\ D \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ :Y \end{array} \qquad (3)$$

Nous n'insistons pas sur la structure précise du complexe puisque il n'existe pas encore de données expérimentales sur ce sujet. Il est possible que, comme le suggère Syrkine ([7]), un complexe de trois molécules de structure « quasi-benzénique » soit plus favorable du point de vue énergétique. L'essentiel est que, selon nos représentations, l'échange s'effectue simultanément dans un complexe moléculaire et non par une ionisation suivie de recombinaison des ions, comme cela était généralement supposé. Évidemment le transport symétrique et simultané du proton dans un complexe (B) doit être plus facile que la rupture de ce complexe avec formation d'ions solvatés libres selon le schéma (4), où, pour simplifier, la participation du solvant a été omise (*).

$$XH + YD \rightarrow \begin{array}{c} \ddot{X} — H \\ \vdots \\ \uparrow \\ D — Y \end{array} \rightarrow HXD^+ + Y^- \qquad (4)$$

L'équilibre d'ionisation conduit aussi à un échange, mais à part le cas évident des acides forts, cet échange est plus lent et ne joue pas de rôle essentiel dans les échanges du type (*a*). Le mécanisme moléculaire de l'échange de ce type explique l'échange de vitesse trop grande pour être mesurée dans les systèmes, dont la concentration des ions *onium* libres est trop faible pour les expliquer comme par exemple, l'échange entre deux amines de très faible acidité ([10]), entre les vapeurs de H_2O et D_2O ou entre CH_3OH et D_2O, ([9]) où il n'y a pas dissociation électrolytique.

Ces considérations sur le mécanisme moléculaire du transfert d'hydrogène ne se bornent pas à l'échange isotopique, mais se rapportent aussi à d'autres réactions protolytiques.

(*) Toutes ces considérations restent valables aussi pour le mécanisme donneur-accepteur trimoléculaire, qui a été proposé par Lowry et ensuite élaboré par Swain ([19]) et d'autres auteurs.

Pour l'échange du type (*b*), où le mécanisme rapide de transfert aux paires électroniques libres ne peut pas contribuer à la réaction, le mécanisme d'ionisation est au contraire un des plus répandus, surtout pour les hydrocarbures dans des milieux alcalins.

Échange dans les liaisons C-H des substances organiques.

Examinons maintenant l'échange du type (*b*), en particulier dans les liaisons C — H des composés organiques. Comme nous l'avons déjà indiqué, il se manifeste seulement quand ces liaisons sont affaiblies par l'action des substituants appropriés, ou dans des milieux qui facilitent le transfert d'hydrogène. Ces conditions ont été étudiées en détail au cours des dernières années et nous les avons déjà examinées antérieurement [1, 2].

Pour les échanges dans les liaisons C — H, il ne faut pas chercher un mécanisme général. Tout comme pour les réactions chimiques ordinaires, comportant un transfert d'hydrogène, ce mécanisme dépend de la structure des molécules et des propriétés du milieu donneur. Si nous appelons mécanisme d'ionisation celui dans lequel au premier stade se forment des ions libres, il est utile de le distinguer du mécanisme d'association comme le font par exemple GOLD et SATCHELL [20] et nous-même [2]. Cette classification se rapproche de la classification d'INGOLD généralement admise pour les réactions de substitution en S_E1 et S_E2.

Cependant elle ne couvre que les cas les plus typiques et répandus d'échange. En particulier, la possibilité d'échange avec participation d'ions hydrures libres H^-, faute de preuves expérimentales directes reste à examiner.

La discussion plus détaillée des deux classes de mécanismes d'échange est liée au problème plus général du mécanisme détaillé des réactions de substitution qui est encore loin d'être éclairci [21]. Nous n'allons pas approfondir cette question ici.

Le mécanisme d'ionisation est plus caractéristique pour les échanges dans les milieux alcalins que dans les milieux acides, puisque la liaison C — H est ionisée plus facilement par donation du proton, que par son addition. C'est pour cette raison que dans les milieux fortement acides l'échange doit s'effectuer par le mécanisme d'association électrophile ainsi que l'ont déjà depuis longtemps suggéré INGOLD et al. [21] pour l'échange de composés aromatiques avec D_2SO_4 concentré. Dans les milieux acides et alcalins l'action des substituants doit être opposée. L'échange dans les milieux alcalins doit être facilité par les substituants négatifs tels que CN, NO_2, Cl, puisqu'ils affaiblissent le caractère nucléophile du carbone dans la liaison échangeable et favorisent la dissociation de cette liaison. Au contraire, dans des milieux acides, ce sont les substituants positifs comme R, OH, OR, NH_2 etc qui facilitent l'échange, puisqu'ils renforcent le caractère nucléophile du carbone et favorisent l'attaque électrophile sur ce carbone. Ces relations entre l'action des substituants et l'acidité du milieu sont largement confirmés par un grand nombre d'exemples dont plusieurs sont fournis par les nombreuses recherches sur l'échange des hydrocarbures dans ND_3, DBr et DF liquides effectuées par SHATENSTEIN et al. [23] à l'Institut Physico-Chimique KARPOV à Moscou. Ces recherches ont aussi démontré que dans le milieu très alcalin $ND_3 + KND_2$, l'échange avec les hydrocarbures est d'autant plus rapide que leur constante d'acidité (pour les liaisons C — H) est plus grande [24].

L'influence de la conjugaison sur l'échange mérite une considération spéciale. Puisque la liaison C — H est simple, il ne peut s'agir que de l'hyperconjugaison (la conjugaison $\delta - \pi$), dont le rôle dans les processus chimiques n'a été assez apprécié que récemment [25]. D'habitude on néglige son importance pour les échanges dans les liaisons C — H. Cependant son rôle est très grand comme l'ont surtout montré d'une manière probante des recherches de NESMEIANOV et al. [26] et de KOURSANOV et al. [27] à l'Institut des composés organo-métalliques de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. Nous nous bornerons à quelques exemples typiques tirés de ces travaux. A cause de l'hyperconjugaison (C) dans les cétones, on trouve dans les milieux alcalins un échange qui est limité pourtant à la position α. Si la chaîne de conjugaison est interrompue, comme dans le groupement de l'aldéhyde triacétique (D), ou s'il existe un autre mode de conjugaison plus favorable, comme dans le groupement du benzalacétone (E), on ne trouve plus d'échange dans la position α à gauche du groupement carbonyle.

— C — C — R (H sur le premier C, O sur le second)
(C)

— C = C — C — R (H, O)
(E)

— C — C — C — H (H ; CH_3 ; C = O)
(D)

H_2 — C — H (sur noyau benzénique)
(F)

Une interprétation similaire de l'échange dans des systèmes conjugués homologues a été déjà présentée antérieurement par HAÏSSINSKY [22].

Selon SHATENSTEIN l'échange du toluène avec $ND_3 + ND_2^-$ est 300 fois plus rapide dans le grou-

pement méthyle que dans le noyau; avec DBr liquide, au contraire, l'échange dans le noyau est assez facile, mais il est complètement absent dans le groupement méthyle. L'explication reste la même : l'hyperconjugaison (F) favorise l'ionisation dans le groupement méthyle et l'échange dans le milieu alcalin, tandis que dans le milieu acide ce sont les règles usuelles de substitution électrophile qui dirigent l'échange.

Tous ces faits, ainsi que beaucoup d'autres, sont en accord avec la manière générale de traiter les échanges du type (*b*) que nous venons de présenter.

Un cas original de l'action de l'hyperconjugaison sur l'échange dans les liaisons C — H des radicaux aliphatiques a été trouvé par MIKLOUKHINE [28]. Dans les sels des acides carboxyliques saturés il y a compétition entre les deux modes de conjugaison (G) et (H) dont seulement le premier provoque un échange dans la position α :

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-C\begin{matrix}O\\OM\end{matrix} \qquad R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-C\begin{matrix}O\\O^-\end{matrix}\ M^+$$

(G) (H)

En conséquence, dans les acétates, les propionates, les butyrates etc, l'échange est d'autant plus lent que la liaison O — M est plus ionique ou que le métal M est plus électropositif. Pour les acétates avec D_2O on observe l'ordre Na, K, Ca, $<$ Co $<$ Cd $<$ Hg $<$ Pb $<$ CH_3, les périodes d'échange à 150° allant de 150 à 5 heures.

Échange de radicaux liés.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, nous n'examinerons pas dans cet article les échanges par un mécanisme radicalaire ou par une réaction en chaîne. Cependant il faut mentionner les résultats de GRAGUEROV [29] de notre laboratoire sur l'échange de radicaux entiers, marqués par le deutérium, entre composés organiques, puisque cet échange se fait évidemment par un mécanisme d'association. A 150-190° durant des heures, C_2D_5Br n'échange pas avec les radicaux CH_3, C_2H_5, C_6H_5, avec des cétones et des éthers, mais il y a par contre un échange assez rapide avec C_2H_5I et encore plus facilement avec $(C_2H_5)_2SO_4$. Les radicaux méthyle du sulfate de diméthyle lourd $(CD_3)_2SO_4$ s'échangent assez facilement avec CH_3I et CH_3COOCH_3 mais non avec p-CH_3-C_6H_4-SO_3CH_3, qui cependant échange assez vite avec CD_3I. Les radicaux phényle dans C_6H_5I, $(C_6H_5)_2O$ et $C_6H_5OC_2H_5$ ne s'échangent pas avec les radicaux C_6H_5 libres, provenant de la décomposition thermique des sels de diazonium ou de la photolyse de C_6H_5I et avec les ions $C_6H_5^+$ provenant de la décomposition du phényl-diazonium-fluorure de bore. Toutes ces particularités peuvent être expliquée par un mécanisme d'association avec formation de complexes *onium*, par exemple :

$$CH_3I : + CD_3-SO_3R \rightarrow \left[\begin{matrix}CH_3\\ \cdot \\ CD_3\end{matrix}\right] ISO_3R^- \rightarrow CD_3I + CH_3SO_3R$$

La formation de tels complexes est favorisée par le caractère nucléophile de l'accepteur du radical (I) et par la polarisation de la liaison du radical dans le donneur (CD_3 — O).

C. — LES RÉACTIONS DE RÉDUCTION AVEC TRANSFERT D'HYDROGÈNE

Dans un des premiers travaux sur l'étude du mécanisme des réactions à l'aide des isotopes, FREDENHAGEN et BONHOEFFER [30] ont constaté qu'il n'y a pas de deutérium dans les liaisons C — H des produits de dismutation non catalytique des aldéhydes (réaction de CANNIZZARO), si la réaction est effectuée dans un milieu alcalin contenant le deutérium dans les groupements hydroxyle. Cette observation a été confirmée pour d'autres exemples de la réaction de CANNIZZARO [31]. Il s'en suit que l'hydrogène est transféré directement de la liaison C — H d'une molécule au carbone de l'autre molécule sans participation du solvant :

$$RCHO + RCHO + OD^- \rightarrow RCH_2OD + RCOO^-$$

MIKLOUKHINE et REKACHEVA [32] ont étudié dans notre laboratoire une série d'autres réactions de réduction par transfert d'hydrogène, en utilisant le deutérium comme indicateur; voici brièvement les principaux résultats obtenus :

1. La réduction du benzaldéhyde et du furfurol par l'éthylate d'aluminium dans de l'alcool éthylique contenant du deutérium dans le groupement hydroxyle (réaction de MEERVEIN-PONDORF) fournit de l'alcool benzylique ou furfurolique ne contenant pas de deutérium dans les liaisons C — H.

$$RCHO + CH_3CH_2OD \xrightarrow{+Al(OC_2H_5)_3} RCH_2OD + CH_3CHO$$

Le même mode de transfert d'hydrogène a été trouvé par WILLIAMS et al. [33] pour la réduction de la cyclohexanone par l'isopropylate d'aluminium et par DOERING et ASHNER [34] pour d'autres réactions analogues.

Il en est de même selon les études récentes de REKACHEVA et DARIEVA pour la réduction de la benzophénone par l'éthylate, le butylate et l'amylate de sodium. Si la réduction est effectuée par l'intro-

duction successive de petites quantités de sodium métallique dans une solution alcoolique de benzophénone, elle est effectuée partiellement par l'hydrogène à l'état naissant provenant de l'hydroxyle de l'alcool. L'importance relative de ces deux mécanismes parallèles dépend de la température. A 80-100° c'est la réduction par l'hydrogène des liaisons O — H qui prédomine, tandis qu'à 140°, 80-85 % de la benzophénone sont réduits par l'hydrogène des liaisons C — H de l'éthanol, ce qu'on peut voir d'après le contenu en deutérium du benzhydrol formé par réduction du benzophénone avec le sodium dans C_2H_5OD.

2. La réaction du paraformaldéhyde avec le chlorure d'ammonium lourd ND_4Cl donne une triméthylamine ne contenant pas de deutérium dans les groupements méthyle, le troisième atome d'hydrogène dans ces groupements étant donc fourni par les liaisons C — H et non O — H ou N — H ([35]). Des résultats analogues ont été obtenus par VIGNEAUD et al. ([36]) pour la réaction de l'aminoéthanol léger avec HCHO + DCOOH; le diméthyl-aminoéthanol obtenu contenait du deutérium dans les groupements méthyle, mais on ne le trouvait pas si DCOOH était remplacé par HCOOD.

3. Si dans la réaction de l'acétophénone ou du benzaldéhyde avec le formiate d'ammonium (réaction de Leucart) le formiate contient du deutérium lié au carbone, ce deutérium est transféré sur les atomes de carbone de l'α-phényl-éthylamine ou de la benzylamine formé ([37]) :

$$R'R''CO + DCOONH_4 \rightarrow R'R''CDNH_2 + CO_2 + H_2O$$

4. La réduction par l'alcool éthylique lourd des chlorures de diazonium donne des hydrocarbures qui ne contiennent pas de deutérium :

$$RN_2Cl + CH_3CH_2OD \rightarrow RH + N_2 + DCl + CH_3CHO$$

où R est p-$NO_2C_6H_4$, m-ClC_6H_4 ou 3,4 -$CH_3C_6H_5Cl$ ([32]).

La réduction du chlorure de p-toluène-diazonium par l'acide hypophosphoreux dans D_2O ([32]) donne un toluène dont le contenu en deutérium augmente avec la durée du contact de l'acide avec l'eau lourde. En présence de Cu^{++}, la réduction se produit très vite et si dans ces conditions on ajoute l'acide goutte à goutte à une solution du sel dans D_2O, le toluène dégagé est presque exempt de deutérium. Il s'en suit que c'est l'hydrogène des liaisons P — H et non des liaisons O — H de l'acide qui produit la réduction, puisque les liaisons P — H s'échangent avec D_2O assez lentement (voir plus haut), tandis que les liaisons O — H échangent leur hydrogène instanément.

La participation de l'hydrogène des liaisons H — P de l'acide hypophosphoreux à la réduction du chlorure de phényl- et de m-nitrophényldiazonium a été aussi constatée par ALEXANDER ET BURGE ([38]).

Au cours de la réduction des sels de diazonium par le formaldéhyde ou par la phénylhydrazine dans D_2O on trouve dans les liaisons C — H de l'hydrocarbure formé une proportion appréciable de deutérium provenant de l'eau, proportion qui dépend des conditions.

MIKLOUKHINE et REKACHEVA ont attribué la présence de deutérium à la formation de molécules intermédiaires (probablement $RNOHNH_2$ ou RNHNHOH) dans lesquelles l'hydrogène passe de la liaison initiale C — H dans la liaison N — H, où il s'échange rapidement avec le deutérium de l'eau.

5. REKACHEVA et DARIEVA ont récemment trouvé que la dismutation du xanthydrol dans une solution 0,01 N d'acide chlorhydrique dans D_2O à 100° donne un xanthol léger :

$$O(C_6H_4)_2CHOD + O(C_6H_4)_2CHOD \rightarrow O(C_6H_4)_2CH_2 + O(C_6H_4)_2CO + D_2O$$

et que pendant la réduction du triphénylcarbinol par CD_3OH ou DCOOH en présence de $ZnCl_2$, le deutérium des liaisons C — D de l'alcool ou de l'acide est transféré entièrement sur le triphénylméthane :

$$(C_6H_5)_3COH + CD_3OH \rightarrow (C_6H_5)_3CD + DCDO + H_2O$$

$$(C_6H_5)_3COH + DCOOH \rightarrow (C_6H_5)_3CD + CO_2 + H_2O$$

Il résulte des recherches mentionnées ci-dessus que le transfert direct de l'hydrogène du carbone d'une molécule au carbone de l'autre sans participation du milieu est un mode de réaction très répandu pour différentes réactions de réduction. Il n'y a là rien d'extraordinaire, puisque la liaison C — H est plus faible énergétiquement que O — H. Si l'hydrogène était transféré comme un proton (ce qu'il faut exclure tant à la suite des résultats des recherches isotopiques mentionnés plus haut que par suite d'autres considérations), c'est la liaison O — H la plus polaire qui l'aurait fourni.

Telles que, les données présentées ne suffisent pas pour conclure définitivement au mécanisme détaillé des réactions que nous discutons, ainsi qu'à l'état électronique de l'hydrogène transféré. Pour certaines de ces réactions on a proposé divers mécanismes qu'on peut globalement classer comme mécanismes d'association et mécanismes ioniques. Leurs traits caractéristiques peuvent être illustrés par les deux mécanismes les plus répandus qu'on suggère pour la réaction de CANNIZZARO. En développant les anciens travaux de FAVORSKY ([39]) on suppose le plus souvent la formation d'un semi-acétal inter-

médiaire avec un transfert d'hydrogène dans ce complexe :

$$2RCHO + OH^- \rightarrow R-\underset{\underset{[H]}{|}}{\overset{O^-}{\overset{|}{C}}}-O-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-R \rightarrow RC\overset{O}{\overset{\|}{}}-O^- + RCH_2OH$$

Des objections sérieuses contre ce mécanisme ont été présentées par INGOLD ([21]).

Le mécanisme ionique, consistant en une formation intermédiaire de carbanions RCH (OH) O^- et $RCHO_2^{--}$ et un transfert de l'anion hydrure H^- de ces ions à une deuxième molécule d'aldéhyde, s'accorde bien avec les données cinétiques ([40, 41]). Cependant, comme nous allons le voir, ce mécanisme aussi soulève des objections.

Une certaine lumière sur la question de transfert d'hydrogène sous forme d'un ion H^- dans la réaction de CANNIZZARO et les réactions analogues est projetée par l'étude de l'effet isotopique cinétique. MIKLOUKHINE et REKACHEVA ainsi que WIBERG ([42]) ont trouvé une valeur anormalement petite pour cet effet dans la dismutation du benzaldéhyde lourd C_6H_5CDO dans $H_2O + OH^-$: $k_H/k_D = 1{,}4$ au lieu des valeurs habituelles 3 à 7 ([43]). Pour la même réaction STEVENS et ATTREE ([44]) n'ont pas trouvé d'effet isotopique pour la rupture des liaisons $^{12}C-H$ et $^{14}C-H$.

Pour la réaction de LEUCKART ([37]) cité plus haut, le rapport des constantes de vitesse n'est que de 1,5-1,6 et pour la réaction du triphénylcarbinol dont il a déjà été question, il est 1,8 (réduction par l'alcool) ou 1,6 (réduction par l'acide formique).

Ces petits effets isotopiques sont difficiles à mettre en accord avec des mécanismes de transfert de ions H^- ou d'atomes d'hydrogène et particulièrement avec le mécanisme ionique proposé pour la réaction de CANNIZZARO. Il est plus satisfaisant de les expliquer par la formation de complexes intermédiaires, dans lesquels l'hydrogène est transféré d'un atome de carbone à un autre, c'est-à-dire la rupture d'une liaison $C_a - H$ et la formation d'une nouvelle liaison $C_b - H$ se fait simultanément ce qui conduit à une compensation des deux effets isotopiques opposés. Il est vraisemblable d'admettre pour ce complexe une structure quasi-benzénique avec six électrons π ([45]); pour la réaction de CANNIZZARO il a alors la structure suivante (*a*) :

```
        H
      ↗   ↘      H
R — C       C<
    ↓       ¦    R
Na — O      O
      ↖ H ↗
```

(*a*)

Il est évident que pour les mécanismes de ce genre la discussion sur l'état électronique de l'hydrogène durant son transfert est dépourvue de sens.

Signalons enfin les résultats obtenus par RASUVAIEV, MIKLOUKHINE et al. ([46]) sur la décomposition photochimique des composés organo-mercuriques qui ont un certain rapport avec les questions envisagées dans ce paragraphe. La photodécomposition de mercure-hydrophényle dans CH_3OD ou dans C_2H_5OD donne du benzène ne contenant pas de deutérium. On doit donc conclure que dans cette réaction aussi la réduction se produit par transfert direct de l'hydrogène du carbone de l'alcool au carbone du composé organo-métallique :

$$C_6H_5HgOH + CH_3OD \rightarrow C_6H_6 + Hg + HDO + HCHO$$

Le diphényle obtenu par réduction de $C_6H_5.HgOH$ dans le benzène lourd contient environ 50 % de deutérium selon :

$$C_6H_5HgOH + C_6D_6 \rightarrow C_6H_5 . C_6D_5 + Hg + HDO,$$

mais si le diphényle est préparé par la décomposition du diphényl-mercure dans C_6D_6 sa teneur en deutérium est moins grande.

En même temps, $(C_6H_5)_2Hg$ non décomposé acquiert du deutérium. Il s'en suit qu'à la formation du diphényle participent les radicaux phényle provenant du mercure diphényle aussi bien que du benzène, la réaction s'effectuant en chaîne :

$$\begin{aligned} Ph_2Hg &\rightarrow PhHg\bullet + Ph\bullet \\ PhHg\bullet &\rightarrow Ph\bullet + Hg \\ Ph\bullet + Ph_2Hg &\rightarrow Ph_2 + PhHg\bullet \text{ etc...} \end{aligned}$$

La participation de radicaux libres phényle dans cette réaction a été confirmée par des expériences en solution dans C_6D_6 où ces radicaux ont été produits par la décomposition photochimique de l'iodure de benzène.

D. — RÉARRANGEMENTS ET TAUTOMÉRIE

La mobilité de l'hydrogène dans les molécules aromatiques.

On observe souvent dans les composés aromatiques des réarrangements du type :

[noyau benzénique portant X—Y et H en ortho] → [noyau portant X—H et Y en ortho] ou → [noyau portant X—H et Y en para]

où X = O, S, NH et Y = SO_3H, CH_3, $CH_2CH = CH_2$ etc.

La plus simple de ces réactions est le réarrangement de l'hydrogène (Y = H) qui, évidemment, n'est observable qu'à l'aide de deutérium ou de tritium, sans quoi les deux formes sont identiques. MIKLOUKHINE, GRAGUEROV, KOUKHTENKO et l'auteur (47) ont constaté ce réarrangement dans le phénol pur et sec, contenant du deutérium sur l'hydroxyle (C_6H_5OD). Après 50 heures à 200°, le deutérium est également distribué entre les deux positions ortho et para du noyau et l'hydroxyle. Les hydrogènes méta ne participent pas au réarrangement, ce qui a été vérifié directement avec du phénol $C_6H_3D_2OH$, contenant du deutérium en méta et où, après le même traitement, la teneur en deutérium du noyau ne changeait pas.

KUKHTENKO (48) a établi l'équipartition du deutérium entre les quatre positions mentionnées en mesurant l'isotope resté dans le noyau par bromuration du phénol réarrangé jusqu'au 4-bromophénol et jusqu'au 2, 4, 6 tribromophénol, ainsi que par l'élimination de l'hydrogène hydroxylique par transformation du phénol en phénolate de sodium.

Pour élucider le mécanisme de ce réarrangement, il a été étudié en présence d'anisol et de phénétol légers. Dans les deux cas le réarrangement était accompagné d'un transfert du deutérium aux noyaux des produits ajoutés. Avec le phénétol l'équipartition qui correspond à un rapport 4 : 3 du deutérium dans le phénol et le phénétol était atteinte après 64 heures à 200°. Avec l'anisol, après un tel traitement, l'équilibre n'était pas encore atteint.

Il résulte de ces données que le réarrangement est une réaction bimoléculaire, ce qui a été confirmé (49) par des mesures cinétiques sur des solutions de phénol dans la tétraline : l'échange du deutérium entre l'hydroxyle et le noyau du phénol obéit de l'équation monomoléculaire avec une constante de vitesse, qui est proportionnelle à la concentration c du phénol dans le solvant. Nous avons trouvé $k = 0{,}027\ c$ heure^{-1} à 200° et l'énergie d'activation E = 34,8 Kcal/mol. Le réarrangement se produit aussi et avec une plus grande vitesse dans l'ortho-crésol (48) pour lequel $k = 0{,}087\ c$ heure^{-1} à 200° et E = 22,8 Kcal/mol. Par contre on n'a pas trouvé de réarrangement après un chauffage de plusieurs dizaines d'heures dans l'aniline pure (250° C) et dans le toluène (420° C).

Le réarrangement de l'hydrogène se produit évidemment par une substitution de l'hydrogène ortho ou para d'une molécule du phénol par l'hydrogène hydroxylique de l'autre. Nous avons suggéré pour les substitutions de ce genre le mécanisme de substitution simultanée électrophile S_E2 proposé par INGOLD (87) :

mais il est prématuré de tirer de ces substitutions (21) des conclusions définitives sur les stades intermédiaires. Le mécanisme S_E2 du réarrangement de l'hydrogène est en accord aussi bien avec nos résultats qu'avec l'action activante bien connue des groupes OH et OR sur les positions ortho et para du noyau benzénique.

Le réarrangement des éthers allyliques en allylphénols (réarrangement de CLAISEN) dont on connaît plus de 200 exemples (50) ressemble formellement à celui que nous venons de décrire (Y = groupement allyle). Malgré un grand nombre de recherches, son mécanisme n'est pas encore définitivement établi. L'inversion du groupement allyle qui accompagne le réarrangement en position ortho est bien expliquée par un mécanisme de cyclisation intramoléculaire :

mais pour le réarrangement en position para qui se produit quand les positions ortho sont bloquées, un transfert direct intramoléculaire du groupement allyle est peu vraisemblable pour des raisons stériques et l'inversion n'est pas observée. Pour le réarrangement para un mécanisme intramoléculaire est plus plausible. D'un autre côté, les deux réarrangements ortho et para non seulement suivent la même cinétique, mais les valeurs de l'énergie et l'entropie d'activation (51) sont les mêmes. Ces contradictions ainsi que d'autres ne sont écartées par aucun des mécanismes proposés.

En réarrangeant l'éther *o*-allyl-phénylique contenant du deutérium en ortho et para, Kistiakowsky et Tichenor ([52]) ont trouvé tout le deutérium dans l'allyl-phénol obtenu, mais ceci n'est pas pas une preuve en faveur du mécanisme intramoléculaire puisque, comme dans le réarrangement de l'hydrogène, l'échange de l'hydrogène avec le groupement allyle peut s'effectuer entre deux molécules d'éther. En réarrangeant un mélange d'éthers cinnamyl-phénylique et allyl-β-naphtylique, Hurd et Schmerling ([53]) n'ont pas trouvé de produits croisés. Ceci pourrait constituer un argument sérieux pour le mécanisme intramoléculaire si les deux noyaux n'étaient pas si différents, ce qui peut fortement favoriser la recombinaison sélective des radicaux ou d'ions dans un mécanisme de dissociation.

Ces objections ont été levées par Fomenko et Sadovnikova ([54]) qui ont étudié le réarrangement d'un mélange de deux éthers dont les noyaux ne se distinguent que par le fait que l'un était marqué par le deutérium en position méta, position qui exclut la migration de l'hydrogène, et l'autre pas. Il s'agit d'un mélange d'éther allyl-phénylique léger avec du phénol contenant du deutérium en position méta à 200° C dans une atmosphère d'azote. L'ortho-allylphénol isolé ne contenait pas de deutérium. De même, un mélange de l'éther *o*-phénylallylique contenant du deutérium en position méta et de l'éther cinnamyl-phénylique léger donna un *o*-α-phénylallylphénol exempt de deutérium. Il résulte de ces expériences que le réarrangement de Claisen en position ortho se fait par un mécanisme intramoléculaire. La différence entre le mécanisme de ce réarrangement et celui du réarrangement de l'hydrogène qui lui ressemble de prime abord mérite d'être soulignée.

Cette différence peut tenir au fait que dans le deuxième cas les protons sont échangés simultanément dans un complexe électrophile (I), en traversant une barrière de potentiel symétrique, tandis que dans le réarrangement de Claisen cet élément de symétrie n'existe pas, car l'échange implique un proton et un groupe allyle. Il est possible que dans ce cas la voie passant par la cyclisation intramoléculaire (J) soit plus facile.

Le mécanisme du réarrangement de Claisen en position para n'est nullement éclairci par les recherches mentionnées plus haut. On peut espérer que dans ce cas aussi l'emploi d'isotopes contribuera à la solution définitive de la question.

Examinons maintenant la question de la mobilité de l'hydrogène dans le noyau aromatique et, plus spécialement, dans la molécule de toluène. Si l'on remplace partiellement l'hydrogène par du deutérium placé dans des positions déterminées du noyau, on observe pour chaque variété isotopique un spectre de vibration correspondant à sa structure ([55]) qui apparaît donc comme fixe. Toutefois, au cours de ces recherches, les substances étudiées n'ont pas été soumises à des températures élevées durant un temps prolongé et la migration de l'hydrogène dans des conditions plus sévères n'est pas exclue.

Koukhtenko et l'auteur ([56]) ont réalisé la synthèse de toluène, contenant du deutérium en position ortho, par action de D_2O sur le réactif de Grignard de l'*o*-bromo-toluène. Après avoir été chauffé 5 jours à 420° C, ce toluène était bromé; le mélange de *o* et *p*-bromo-toluène obtenu était oxydé et les acides bromobenzoïques étaient séparés par cristallisation fractionnée sous forme de sels de baryum. Ils contenaient des quantités de deutérium qui correspondaient exactement à celles que l'on avait calculées en supposant que tout le deutérium était fixé en position ortho. On n'observe pas non plus d'échange du deutérium entre le noyau et le groupement méthyle du toluène comme cela a été démontré directement par Mikloukhine, Tcherviazova et l'auteur ([57]). En soumettant le toluène $C_6H_5CD_3$ au même traitement on trouve, après oxydation, que l'acide benzoïque obtenu est entièrement dépourvu de deutérium.

Ces résultats démontrent en outre qu'il n'existe pas de tautomérie du toluène avec une structure quinoïdique qu'on avait souvent suggérée comme état intermédiaire pour les réactions de substitution électrophile dans le groupement méthyle du toluène ([60]); par exemple pour la bromuration :

$$C_6H_5CH_3 \rightarrow CH_2{=}C_6H_5(H)(H) \xrightarrow{Br_2} CH_2Br{-}C_6H_5(Br)(H)(H) \rightarrow CH_2Br{-}C_6H_4(H) + HBr \quad (5)$$

Cette tautomérie n'existe pas non plus dans des milieux protolytiques qui pourraient participer au transfert des protons, car Mikloukhine et l'auteur ([59]) n'ont pas trouvé d'échange H — D entre le toluène et D_2O ou C_2H_5OD après un chauffage de 60 heures à 170° et ceci, même en présence d'acides ou de bases (*). Il n'y a pas non plus de tautomérie transitoire au cours de la substitution sous l'action du réactif, puisque Koukhtento ([58]) a démontré au cours de la bromuration du toluène possédant

(*) Le toluène échange l'hydrogène avec le deutérium dans des milieux très alcalins comme ND_3 liquide, ou très acides comme DBr liquide ([23]), mais par un mécanisme de substitution qui n'a rien à voir avec une tautomérie.

un deutérium en position ortho que l'acide bromhydrique dégagé est complètement exempt de deutérium, ce qui est évidemment contraire au schéma (5).

Il résulte des recherches récentes de SHATENSTEIN et al. ([61]) qu'il n'y a pas non plus de migration d'hydrogène dans le noyau du naphtalène ayant un deutérium en α ou β après chauffage à 400° C pendant 52 heures. On observe toutefois une telle migration à 420° en présence de la silice comme catalyseur. Il serait intéressant d'étendre l'étude expérimentale de la mobilité de l'hydrogène dans les noyaux aromatiques à d'autres substances.

Remarquons que la question de la tautomérie du toluène a été examinée théoriquement par SYRKINE et DIATKINA ([62]).

La mobilité de l'hydrogène dans la liaison hydrogène.

Malgré de nombreuses recherches théoriques et expérimentales, le problème de la liaison hydrogène est encore loin d'être complètement résolu. BAUER et MAGAT ([63]) ont montré que cette liaison est essentiellement d'origine électrostatique, mais il paraît que des interactions quantiques jouent un rôle considérable ([64, 65]). Divers résultats montrent que, dans les liaisons hydrogène, l'atome d'hydrogène n'occupe pas une position symétrique entre les deux atomes qu'il lie, même si ces atomes sont identiques et que la courbe d'énergie potentielle dans cette liaison présente deux minima correspondant à deux positions d'équilibre, par exemple OH...O et O...HO pour la liaison OHO. Les essais pour calculer théoriquement la hauteur de la barrière de potentiel qui sépare ces deux positions ont donné des résultats contradictoires variant de quelques dixièmes jusqu'à quelques dizaines de Kcal/mol ([66]), ce qui doit être attribué à l'approximation trop grossière de la courbe de l'énergie potentielle par la fonction Morse, au fait que l'on néglige l'anharmonicité des vibrations, à l'imprécision des valeurs mesurées pour les fréquences et les distances internucléaires etc... En refaisant des calculs de ce genre on voit facilement combien la hauteur de la barrière de potentiel est sensible à des petites variations de ces paramètres. Il est difficile de concilier la position dissymétrique de l'hydrogène dans les liaisons hydrogène avec l'hypothèse que cette liaison est stabilisée par des effets de résonance électronique, car les deux structures sont trop dissemblables. L'hypothèse de la résonance protonique est justifiée si la barrière de potentiel n'est pas élevée. Dans ce cas on peut aussi admettre une oscillation du proton entre les deux positions d'équilibre ([67]). Dans ce cas l'atome d'hydrogène est délocalisé. Au contraire, il doit être considéré comme localisé si la barrière de potentiel est assez élevée. Dans ce cas on peut s'attendre seulement à une transformation tautomérique :

$$—O—H\text{----}O— \rightleftharpoons —O\text{----}H—O— \quad (6)$$

avec une énergie d'activation considérable et une vitesse faible. Certaines quinhydrones présentent de rares exemples permettant, en employant les méthodes isotopiques d'examiner la question de la localisation de l'hydrogène dans la liaison hydrogène par des moyens chimiques, car les deux constituants de ces molécules sont différents et peuvent être séparés.

Dans ce but GRAGUEROV et MIKLOUKHINE ([68]) ont préparé la benzoquinhydrone en mélangeant les solutions éthérées de benzoquinone ordinaire $C_6H_4O_2$ et d'hydroquinone $C_6D_4(OH)_2$ dont le noyau a été marqué par le deutérium introduit par voie d'échange avec D_2O à 150° en présence de KOH. Dans ces conditions de préparation, le processus d'oxydoréduction :

$$C_6D_4O_2^{--} + C_6H_4O_2 \rightleftharpoons C_6D_4O_2 + C_6H_4O_2^{--} \quad (6)$$

est assez lent pour pouvoir être négligé (voir plus bas).

La quinhydrone précipitée est rapidement séparée en ces constituants par sublimation de la quinone dans le vide à 95°. Elle contient 2 % du deutérium initialement présent dans l'hydroquinone, tandis que celle-ci en retient 98 %. De même si la quinhydrone a été préparée avec de la quinone lourde et de l'hydroquinone légère, la première conserve tout le deutérium initial : l'analyse a donné 101 % de D dans la quinone et 3 % D dans l'hydroquinone. En considérant les erreurs de l'analyse isotopique et de la séparation, il est définitivement établi que l'hydrogène de la liaison hydrogène est complètement localisé près du noyau de l'hydroquinone, car la délocalisation aurait donnée 50 % de deutérium dans chacun des deux constituants et le processus reversible (6) en donnerait une quantité qui atteindrait aussi 50 % à l'équilibre, comme suite de la transformation de $C_6D_4(OH)_2$ en $C_6D_4O_2$ et de $C_6H_4O_2$ en $C_6H_4(OH)_2$. Si avant d'être séparée la quinhydrone est chauffée quelque temps à des températures de l'ordre de 100° C, on observe un échange partiel (6) du deutérium entre le constituant initialement lourd et le constituant initialement léger. La vitesse de cet échange a été étudiée par GRAGUEROV et l'auteur ([69]) à diverses températures entre 105 et 120°. Avec la formule bien connue : pour la constante

$$k = A \frac{(E/RT)^{m-1}}{(m-1)!} e^{-E/RT}$$

d'une réaction monomoléculaire d'un composé possédant m degrés de liberté, en posant $m = 18$ (molécule à 8 centres vibratoires), nos données cinétiques donnent $A = 3{,}2 .\ 10^{13}\ sec^{-1}$ et une

énergie d'activation de E = 63,4 Kcal/mol, c'est-à-dire que la hauteur de la barrière de potentiel pour chacune des deux liaisons hydrogène dans la benzoquinhydrone est de E/2 = 32 Kcal/mol.

Cette valeur relativement grande explique la localisation de l'hydrogène dans la liaison hydrogène.

Plus tard Bothner-By (70) a fait une étude analogue avec la duroquinone, dont un des noyaux a été marqué par le carbone radio-actif ^{14}C et a confirmé la localisation de l'hydrogène près du noyau de la duro-hydroquinone. Il serait cependant prématuré d'étendre ces conclusions à d'autres liaisons hydrogène. Il est possible que dans les quinhydrones la localisation de l'hydrogène soit due à l'inégalité des deux molécules liées et à des transformations électroniques compliquées qui accompagnent le passage de l'hydrogène d'une position d'équilibre à l'autre. Nous n'avons pas résussi à trouver d'autres sytèmes avec des liaisons hydrogène qui seraient susceptibles d'une étude analogue. Graguerov (71) a tenté de l'appliquer à la phénazhydrine, composé de la phénazine marquée par le deutérium dans le noyau et de la dihydrophénazine ordinaire et a trouvé une équipartititon du deutérium entre ces deux composés, mais cette redistribution peut être aussi bien due au procédé de séparation chromatographique sur Al_2O_3, car dans la benzoquinhydrone « semi-lourde », $C_6H_4O_2.C_6D_4(OH)_2$, où comme nous l'avons vu, l'hydrogène est localisé, le même traitement conduit aussi à une équipartition de deutérium.

La tautomerie des acides du phosphore et de leurs esters.

L'acide phosphoreux forme deux séries d'esters, correspondant à deux états de valence du phosphore, P^{III} et P^{V},

$(HO)_2\ddot{P}-OH$ (I) et $(HO)_2P(=O)H$ (II)

De même l'acide sulfureux donne deux séries d'esters correspondant aux structures :

$(HO)_2S=O$ (III) et $(HO)(H)S(=O)_2$ (IV)

En se basant surtout sur cette dualité de structures des esters on a souvent suggéré que les acides phosphoreux (72, 74) et sulfureux (72, 73) existent aussi chacun sous deux formes tautomères. On suggérait aussi, quoique avec moins de raisons à l'appui, une tautomérie pour l'acide hypophosphoreux, dont les esters ont une structure correspondant à :

$(HO)_2\ddot{P}-H$ (V) et $(HO)(H)P(=O)H$ (VI)

Ces acides sont parmi les rares représentants des composés minéraux pour lesquels une tautomérie pouvait être admise avec des raisons suffisantes. Très répandue dans la chimie organique la tautomérie n'avait jamais été définitivement prouvée pour les composés minéraux. Il n'a pas été possible jusqu'à présent ni par des synthèses ni par des méthodes physico-chimiques de confirmer ou de réfuter la tautomérie de ces acides ou de leurs esters. Arbouzov (74) à qui on doit les recherches les plus étendues sur l'acide phosphoreux et ses dérivés organiques a montré que les deux acides du phosphore et leurs sels minéraux existent sous les deux formes II et VI. Il a découvert l'isomérisation I → II de ses esters en présence d'halogénures d'hydrocarbures. On observe une isomérisation similaire III → IV dans les esters de l'acide sulfureux. Les deux sont irréversibles, mais un équilibre tautomérique fortement déplacé dans la direction des formes II ou IV plus stables n'était pas exclu. Soulima et l'auteur (18, 75) ont eu recours à l'échange d'hydrogène pour l'étude de la tautomérie suggérée pour les acides hypophosphoreux et phosphoreux. Nous nous basions sur la relation examinée plus haut entre cet échange et la présence ou l'absence de paires d'électrons libres. On devait s'attendre à ce que l'échange soit très gêné pour les liaisons P — H des structures II et VI, où il n'y a pas de paires d'électrons libres sur l'atome du phosphore, tandis que dans les structures I et V où ces paires sont présentes l'échange doit être rapide. Selon les données de Erlenmeyer et al. (76), seules existantes quand nous avons commencé notre travail, il y a un échange rapide des trois atomes d'hydrogène dans l'acide hypophosphoreux. Ces données se sont révélées inexactes. Nous n'avons pas trouvé d'échange H — D des deux atomes d'hydrogène des liaisons P — H de l'acide phosphoreux après chauffage pendant 45 heures à 100° C, ce qui est contraire à l'existence d'une tautomérie dans cet acide (*).

(*) Notons que cette conclusion ne dépend pas de la validité de notre hypothèse sur le rôle des paires d'électrons libres, puisqu'en tous cas le transfert du proton au cours de la transformation I → II en solution dans D_2O ne peut pas s'effectuer sans un échange.

Dans le phosphite et l'hypophosphite de sodium on n'observe pas d'échange à 25° C. L'échange lent, observé à 100° avec une période de 35 heures dans NaH_2PO_2 doit être attribué à une décomposition de ce sel. Par contre, on observe un échange facile dans l'acide hypophosphoreux libre.

Après un échange instantané de l'hydrogène hydroxylique, on trouve un échange plus lent avec une période de 16 minutes à 25° pour les deux liaisons P — H. Que l'échange se produise dans le tautomère VI, ou pendant la transposition des protons qui accompagne la tautomérisation VI — V, la vitesse R de tautomérisation est liée à la vitesse de l'échange par la relation bien connue :

$$R = \frac{C_0 C_1}{C_0 + C_1} \frac{1}{t} \ln(1 - z)$$

où z est la fraction d'échange au temps t et C_0, C_1 sont les concentrations de l'eau et de l'acide. Pour la tautomérisation des molécules H_3PO_2 non dissociées en présence de H^+ comme catalyseur, $R = k_0 C_1 (1 - \alpha) [H^+]$ ou α est le degré de dissociation de l'acide. A partir des valeurs observées pour la vitesse d'échange nous avons trouvé $k_0 = 0{,}06$ l.mol/mn à 25° C pour la constante de vitesse de la tautomérisation VI → V. En même temps que nous, Jenkins et Yost [77] ont fait une étude analogue en employant le tritium au lieu du deutérium. En faisant les mêmes hypothèses que nous ils ont trouvé la même valeur $k_0 = 0{,}06$ à 30° C.

Cette interprétation de l'échange dans l'acide hypophosphoreux est renforcée par les études de la cinétique de son oxydation. Mitchell [78] a trouvé que la vitesse de cette réaction est proportionnelle aux concentrations de H^+ et de H_3PO_2 non dissocié et ne dépend pas de la nature et de la concentration de l'oxydant. Il en a conclu que l'oxydation se produit rapidement dans le tautomère V et que sa vitesse est la vitesse de la transformation tautomérique

$$VI \rightarrow V.$$

Avec ces hypothèses il trouva $k_0 = 0{,}20$ à 0,26 l.mol./min, à 25° C. D'autres recherches similaires [79] ont donné $k_0 = 0{,}10$ à 0,16 l. mol/min à 25-35°.

Si l'on tient compte des grandes différences de concentration et des approximations introduites dans les calculs, l'accord avec nos valeurs est satisfaisant. Il est interessant de noter que pour l'acide phosphoreux où nous n'avons pas trouvé de tautomérie, la cinétique de l'oxydation ne s'accorde pas non plus avec un mécanisme de tautomérie [80]. L'oxydation de l'acide hypophosphoreux par l'intermédiaire de la tautomérisation explique aussi les résultats de Stragesko, Tcherviatzova et l'auteur [81] qui n'ont pas trouvé d'échange du phosphore dans les systèmes redox $H_3{}^{32}PO_2 + H_3PO_3$ et $KH_2{}^{32}PO_2 + K_2HPO_3$, même en présence de I_2 et KI.

Il résulte nettement des données ci-dessus qu'il n'y a pas de tautomérie dans l'acide phosphoreux, ni dans les phosphites et les hyphosphites et qu'elle existe par contre dans l'acide hyphosphoreux libre. Cette différence entre l'acide et ses sels est facile à expliquer. Quand un proton est transféré sur l'anion $H_2P\,(O)\,O^-$ il se recombine beaucoup plus facilement avec l'oxygène en vertu de sa charge libre en donnant l'acide initial VI, qu'avec l'atome du phosphore en formant l'acide isomère V. D'un autre côté dans les solutions neutres des hypophosphites la concentration des H^+ et des molécules libres H_3PO_2 est trop petite pour aboutir à une tautomérisation appréciable.

Tcherviatzova et l'auteur [82] n'ont pas trouvé d'échange de phosphore dans le mélange d'esters de l'acide phosphoreux $P(OC_2H_5)_3 + C_2H_5{}^{32}P\,(O)\,(OC_2H_5)_2$ après chauffage pendant 160 heures à 100° C, même après une isomérisation partielle en présence de C_2H_5I. De même il n'y a pas d'échange de soufre dans le mélange $O^{35}S_2C_2H_5(OC_2H_5) + OS(OC_2H_5)_2$ après 690 heures à 25° et après 6 heures à 100°.

La tautomérie de ces esters est donc exclue. Il serait toutefois prématuré, sans effectuer de recherches complémentaires, d'étendre cette conclusion aux esters acides des deux acides, car dans les esters étudiés l'absence de tautomérie pourrait être attribuée à la plus petite mobilité du groupement éthyle par rapport au proton. Notons pour conclure que l'absence de tautomérie dans l'acide phosphoreux qui donne deux séries de dérivés et la présence de cette tautomérie dans l'acide hypophosphoreux où les structures V sont de rares exceptions, est un exemple représentatif de l'insuffisance de la conception de la pseudomérie comme cause de la dualité des réactions Du reste cette conception est aussi douteuse d'autres points de vue [83].

Le réarrangement anthranilique.

Récemment Koukhtenko a étudié la transformation de l'*o*-nitroluène en acide anthranilique dans $H_2{}^{18}O$ sous l'action de KOH à 70 % entre 160 à 180°. Le carboxyle de l'acide anthranilique formée contenait deux fois moins ^{18}O que l'alcali. Il en était de même pour la transformation du sel de potassium du 4-sulfo-2-nitroluène en sel sulfoanthranilique avec 20 % $K^{18}OH$ à 85-98° :

CH₃ NO₂ —$H_2{}^{18}O$→ $CO^{18}OH$ — NH_2

et

CH_3 — NO_2 — SO_3K $\xrightarrow{+K^{18}OH}$ $CO^{18}OH$ — NH_2 — SO_3K

Il s'en suit que parmi les différents schémas qui ont été proposés pour cette réaction, seuls peuvent être valables ceux dans lesquels le carboxyle reçoit la moitié de son oxygène du groupe nitro et l'autre moitié de l'alcali. Il en est ainsi pour le mécanisme de KENNER et (à quelques corrections près) pour quelques autres ([84]) qui admettent le réarrangement du groupe nitro en forme acide et la formation de l'anthranile par stades intermédiaires. Les schémas d'oxydation directe du groupement méthyle par l'eau et de la réduction du groupe nitro ([85]) sont en désaccord avec ces données isotopiques. En transformant l'anthranile léger en acide anthranilique avec $K^{18}OH$ on trouve de nouveau la moitié de ^{18}O de l'alcali dans le carboxyle formé, ce qui plaide en faveur des mécanismes du type proposés par KENNER. Puisque l'anthranile n'échange pas son hydrogène avec D_2O pendant 7 heures à 100° C, c'est la formule structurelle (K) qui doit lui être attribuée, et non (L) comme on l'avait suggéré quelquefois ([86]) :

C — H, O, N (K) — C = O, N — H (L)

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. E. BRODSKY. — La Chimie des isotopes, *Ed. Acad. Sci. URSS*, Moscou, 1957; 2e édition.
(2) A. E. BRODSKY. — *Bull. Acad. Sci. URSS*, Division chimie, 3, 1949, *J. Chimie génér. URSS*, 1954, **24**, 413; *J. Chimique Ukraine*, 1956, **22**, 11.
(3) M. HAÏSSINSKY. — *J. Chim. Physique*, 1950, **47**, 957.
(4) A. E. BRODSKY, L. L. TSCHERVIAZOVA et G. P. MIKLOUKHINE. — *J. Chim. Physique URSS*, 1950, **24**, 968.
(5) R. E. WESTON et J. BIGELEISEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3074.
(6) K. H. GEIB. — *Z. f. Elektrochem.*, 1939, **45**, 648.
A. TANAGER. — *Tids. Kjemi.*, 1943, **3**, 44.
(7) Discussion sur l'échange hydrogène. — *J. Chimique Ukraine*, 1956, **22**, 11-18.
(8) R. E. MARDAREICHVILI, G. C. LAVROVSKAIA et V. V. VOIEVODSKY. — *J. Chim. Physique URSS*, 1954, **28**, 2195.
(9) H. KWART, L. P. KUHN et D. L. BANNISTER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5998.
(10) J. HINE et C. H. THOMAS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 739; 1954, **76**, 2593.
(11) M. EIGEN. — *Farad. Soc. Discuss.*, 1954, **17**, 194.
R. A. OGG Jr. — *Ibid.*, 1954, 215.
R. G. PEARSON. — *Ibid.*, 1954, 187.
M. EIGEN et J. SCHOEN. — *Z. physik. Chem.*, 1956, **3**, 127.
(12) P. GOLDFINGER et W. LASAREFF. — *Compt. rend.*, 1953, **200**, 1671.
J. M. SHERSHEVER, A. E. BRODSKY et M. M. SLOUTSKAIA. — *Acta Physicochim. URSS*, 1935, **2**, 611.
(13) A. E. BRODSKY et L. B. SOULIMA. — *Compt. rend. Acad. Sci URSS*, 1950, **74**, 513.
(14) L. KAPLAN et K. E. WILZBACH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2593.
(15) C. G. SWAIN, J. T. KNIGHT, M. M. LABES et V. P. KREITER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4243.
(16) J. S. ANDERSON, H. B. A. BRISCOE, L. H. COBB et N. L. SPOOR. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 361, 367.
(17) A. E. BRODSKY et I. G. KHASKINE. — *Compt. rend. Acad. Sci, URSS*, 1950, **74**, 299
I. G. KHASKINE. — *J. Chimie génér. URSS*, 1953, **23**, 32.
(18) A. E. BRODSKY et L. B. SOULIMA. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1952, **85**, 1277.
(19) C. G. SWAIN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4578.
(20) V. GOLD et D. P. N. SATCHELL. — *Quart. Rev. Chem. Soc. Lond.*, 1955, **9**, 51.
(21) C. K. INGOLD. — *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell Univ. Press., N. Y., 1953.
(22) M. HAÏSSINSKY et A. P. DAUDEL. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 552.
23) A. I. SHATENSTEIN, E. A. ISRAILEVITCH, L. N. VASILIEVA et autres, — *Compt. rend. Acad. Sci., URSS*, 1951, **79**, 479; 1952, **85**, 381; 1954, **94**, 923; 1954, **95**, 151; 1955, **102**, 779; 1956, **108**, 294.
J. M. VARSHAVSKY et A. I. SHATENSTEIN. — *Ibid.*, 1954, **95**, 297.
M. DYKHNO et A. I. SHATENSTEIN. — *J. Chim. Physique URSS*, 1954, **28**, 11.
A. I. SHATENSTEIN. — *Ouspiekhi chimii*, 1952, **21**, 914; *J. Chimique Ukraine*, 1956, **22**, 5.
(24) A. I. SHATENSTEIN. — *J. Chim. Physique URSS*, 1951, **25**, 1206.
(25) A. N. NESMEIANOV. — *Mem. Sci. Univ. Moscou*, 1950, **132**, 5.
(26) A. N. NESMEIANOV, D. N. KOURSANOV, K. A. PETCHERSKAIA et Z. N. PARNES. — *Bull. Acad. Sci. URSS*, Division chimie, 1949, 592.
A. N. NESMEJANOV, D. N. KOURSANOV, T. A. SMOLINA et Z. N. PARNES. — *Ibid.*, 1949, 598.
(27) D. N. KOURSANOV et Z. N. PARNES. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1953, **91**, 1125; 1954, **99**, 245; 1955, **103**, 847; 1956, **109**, 315.
(28) G. P. MIKLOUKHINE. — *J. Chim. Physique URSS*, 1951, **25**, 688.
(29) I. P. GRAGUEROV. — *J. Chim. génér. URSS*, 1954, **24**, 1321, 1542.
(30) H. FREDENHAGEN et K. F. BONHOEFFER. — *Z. physik. Chem.*, 1938, **A-181**, 379.
(31) W. E. DOERING, T. I. TAYLOR et E. F. SCHOENWALDT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **70**, 455.
(32) A. Th. REKACHOVA et G. P. MIKLOUKHINE. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS.*, 1951, **78**, 283, **80**, 221; 1952, **85**, 827. — *J. Chim. génér. URSS*, 1954, **24**, 96, 106.
(33) E. D. WILLIAMS, K. A. KRIEGER et A. R. DAY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2404.
(34) W. E. DOERING et T. C. ASCHNER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4642.
(35) A. Th. REKACHOVA et G. P. MIKLOUKHINE. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1955, **101**, 689.
(36) V. DU VIGNEAUD, J. P. CHANDLER, S. SIMMONDS, A. W. MAYER et M. COHN. — *J. Biol. Chem.*, 1946, **164**, 603.
(37) A. Th. REKACHOVA et G. P. MIKLOUKHINE. — *J. Chim. génér. URSS*, 1956, **26**, 2155.
(38) E. R. ALEXANDER et R. E. BURGE Jr. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3194.

(39) A. E. Favorsky. — *J. Soc. Chim. Russe*, 1895, **27**, 8.
(40) L. P. Hammett. — *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw Hill, N. Y., 1940.
(41) E. R. Alexander. — *Principles of Ionic Organic Reactions* J. Wiley Sons, N. Y., 1950.
(42) G. P. Mikloukhine et A. Th. Rekachova. — *J. Chim. génér. URSS*, 1955, **25**, 1146.
K. B. Wiberg. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **72**, 5371.
(43) K. B. Wiberg. — *Chem. Rev.*, 1955, **55**, 713.
(44) W. H. Stevens a. R. W. Attree. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 574.
A. M. Downes et G. M. Harris. — *Ibid.*, 1952, **20**, 196.
(45) E. A. Shilov. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1938, **18**, 643.
J. K. Syrkine. — *Ibid.*, 1955, **105**, 1018.
D. E. Pickart et C. K. Hanckok. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4642.
(46) G. A. Rasuvaiev, G. P. Petoukhov, A. Th. Rekachova et G. P. Mikloukhine. — *Compt. rend. Acad. Sci URSS*, 1953, **90**, 569.
(47) A. E. Brodsky, G. P. Mikloukhine, I. J. Koukhtenko et I. P. Graguerov. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1947, **57**, 463.
(48) I. J. Kouchtenko. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1953, **93**, 489.
(49) A. E. Brodsky et I. J. Koukhtenko. — *J. Chim. Physique URSS*, 1951, **25**, 920.
(50) D. S. Tarbell. — *Chem. Rev.*, 1940, **27**, 495.
(51) D. S. Tarbell et J. E. Kincaid. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3085; 1940, **62**, 728.
(52) G. B. Kistiakovsky a. R. L. Tichenor. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2302.
(53) C. D. Hurd et L. Schmerling. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 107.
(54) A. S. Fomenko et E. A. Sadovnikova. — *J. Chim. génér. URSS*, 1950, **20**, 1898.
(55) A. Klit et A. Landseth. — *Z. physik. Chem.*, 1936, **A-176**, 65.
N. Herzfeld, J. W. Hobden, C. K. Ingold et H. G. Poole. — *J. Chem. Soc.*, 1946, 299.
J. Turkevich, H. A. McKenzie, L. Friedman et R. Spur. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **71**, 4045.
E. Halverson. — *Rev. Mod. Physics*, 1947, **19**, 87.
G. Van Dyke Tiers. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1072.
(56) I. J. Kukhtenko et A. E. Brodsky. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1952, **86**, 733.
(57) A. E. Brodsky, H. L. Tcherviazova et G. P. Mikloukhine. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1951, **76**, 843.
(58) I. J. Kukhtenko. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1953, **92**, 77.
(59) G. P. Mikloukhine et A. E. Brodsky. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1946, **53**, 441.
(60) P. P. Shoryguine. — *Berichte*, 1926, **59**, 2502.
J. Perkin. — *J. Chem. Soc.*, 1892, **61**, 297.
(61) A. Korolev, A. Shatenstein, E. Iurugina, V. Kalinatchenko et P. Alikhanov. — *J. Chim. génér. URSS*, 1956, **26**, 1666.
(62) J. K. Syrkine et M. E. Diatkina. — *Acta Physicochim., URSS*, 1948, **21**, 641.
(63) M. Magat. — *Ann. de Physique* 1936, (**11**). **6**, 108.
E. Bauer et M. Magat. — *J. de Physique et Radium*, 1938, **9**. 319,
(64) G. W. Wheland. — *Resonance in Organic Chemistry*, J. Wiley et Sons, Y. N. 1955.
(65) N. D. Sokolov. — *Ouspiechi Chimii*, 1955, **57**, 205.
(66) M. L. Huggins. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 694.
G. Glocker et G. E. Evans. — *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 607.
B. I. Steapanov. — *J. Chim. Physique URSS*, 1945, **19**, 507; 1946, **20**, 907.
A. R. Ubbelhode a. L. Woodward. — *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **185**, 448.
W. P. Mason. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 854.
M. I. Batouiev. — *J. Chim. Physique URSS*, 1949, **23**, 1405.
M. A. Kovner et V. A. Tchuienkov. — *Bull. Acad. Sci. URSS*, Division physique, 1950, **14**, 335.
(67) L. Pauling. — *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press N. Y., 1940.
(68) I. P. Graguerov et G. P. Mikloukhine. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1948, **62**, 79. — *J. Chim. Physique URSS*, 1950, **24**, 582.
(69) A. E. Brodsky et I. P. Graguerov. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1951, **79**, 277.
(70) A. A. Bothner-By. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4228.
(71) I. P. Graguerov. — *J. Chim. génér. URSS*, 1954, **24**, 1769.
(72) N. V. Sidgwick. — *The Chemical Elements and their Compounds*, Oxford, 1950.
(73) J. Mellor. — *Inorganic a. Theoretical Chemistry*, 1931, **10**, 240.
M. H. Baggesgaard-Rasmussen et S. Werner. — *Bull. Soc. Chim.*, 1921, (4), **29**, 1073.
(74) A. E. Arbouzov. — Sur la structure de l'acide phosphoreux et de ses dérivés, Kazan, 1905 (Œuvres choisies, *Ed. Acad. Sci., URSS*, 1952): — *Ouspiechi chimii*, 1951, **20**, 521.
A. E. et B. A. Arbousov. — *J. prakt. Chem.*, 1931, **130**, 103.
G. M. Kosolapoff. — *Organophosphorous Compounds*, N. Y., 1950.
(75) A. E. Brodsky et L. B. Soulima. — *J. Chimique Ukraine*, 1953, **19**, 247.
(76) H. Erlenmeyer, W. Schönhauer et G. Gärtner. — *Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, 726.
(77) W. A. Jenkins et D. M. Yost. — *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 538.
(78) A. D. Mitchell. — *J. Chem. Soc.*, 1920, **117**, 1322; 1921, **119**, 1266; 1922, **121**, 1524; 1923, **123**, 629.
(79) R. O. Griffith et A. McKeown. — *Trans. Farad. Soc.*, 1934, **30**, 530; 1940, **36**, 752.
P. Hayward et D. M. Yost. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 915.
(80) P. Nylen. — *Z. anorg. Chem.*, 1937, 230, 385.
(81) A. E. Brodsky, D. N. Stragesko et L. L. Tsherviazova. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1950, **75**, 823.
(82) A. E. Brodsky et L. L. Tsherviazova. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS.*, 1953, **90**, 545.
(83) A. N. Nesmeianov et M. I. Kabatchnik. — Problèmes de cinétique, catalyse et réactivité, *Ed. Acad. Sci. URSS*, 1955, 633.
(84) J. Kenner. — *Berichte*, 1932, **65**, 707.
R. Scholl. — *Monatshefte für Chemie*, 1913, **34**, 1011.
A. E. Poray-Kochitz. — *J. de l'Ind. des Colorants, URSS*, 1934, **4**, 261.
(85) Y. Lock. — *Berichte*, 1940, **73**, 1377.
(86) P. Friedländer. — *Berichte*, 1895, **28**, 1382.
G. Heller. — *Ibid.*, 1916, **49**, 523.
(87) C. K. Ingold, C. G. Raisin et C. L. Wilson. — *J. Chem. Soc.*, 1936, 915.

N° 5. — RECHERCHES SUR LE MECANISME DES REACTIONS CHIMIQUES PAR LES MÉTHODES ISOTOPIQUES

II. — Echange et mobilité de l'oxygène, du soufre et de l'azote,

par A. E. BRODSKY

[*Institut de Chimie Physique de l'Académie des Sciences de l'Ukraine, Kiev, U. R. S. S.*]

(*Manuscrit reçu le* 25.2.57.)

Dans l'article précédent (*) nous avons présenté nos recherches et quelques considérations générales sur l'échange de l'hydrogène en solution, ainsi que sur le mécanisme de certaines réactions qui sont suivies de transfert d'hydrogène. Dans le présent article nous envisagerons l'échange de l'oxygène, l'échange du soufre dans les composés organiques et l'échange de l'azote des groupements amine, ainsi que le mécanisme de quelques réactions avec participation de ces éléments.

A. — Échange d'oxygène.

Nos recherches ont été limitées à l'échange homogène d'oxygène entre des substances dissoutes et l'eau lourde $H_2{}^{18}O$. Les données antérieures sur cet échange dans les acides et sels minéraux n'étaient pas systématiques et étaient quelquefois erronnées, donc insuffisantes pour tirer des conclusions fondées sur les règles et sur le mécanisme de cet échange.

A la suite d'une étude sur l'échange dans les acides du phosphore et leurs sels, SOULIMA et l'auteur ([1]) ont suggéré un mécanisme qui par la suite a été confirmé par VISOTSKAIA et l'auteur en étudiant l'échange dans les acides et sels oxyhalogénés ([2]) et dans diverses autres substances ([3,32]). Dans ces recherches la vitesse d'échange a été suivie par la diminution de la teneur en ^{18}O de l'eau en employant, soit des mesures densitométriques, soit une méthode de spectrométrie de masse que nous avons élaborée ([4]) en modifiant le procédé de DOSTROVSKY et KLEIN ([5]). Cette méthode consiste en l'établissement de l'équilibre isotopique de la vapeur d'eau avec CO_2 sur un filament incandescent. Elle n'exige que quelques mg d'eau et dure environ 10 minutes. Quelquefois nous dosions directement ^{18}O dans la substance échangée.

Le tableau I présente *a*) les substances où il n'y a pas d'échange dans les conditions de l'expérience et *b*) celles où à 20-25° l'équilibre d'échange est atteint avant qu'on ait le temps de dissoudre la substance et de distiller une portion de l'eau pour l'analyse isotopique (5-10 minutes au total, la distillation était effectuée à 30-40° sous vide). Le tableau 2 présente les substances qui ont une cinétique

TABLEAU I

Échange de l'oxygène des acides et sels minéraux avec $H_2{}^{18}O$.

A. Pas d'échange.

Substance	t° C	Heures
Na_2SO_4	180	8
$Na_2S_2O_6$ (*)	100	20
$Na_2S_3O_6$ (*)	25	1
$Na_2S_4O_6$	25	14
$NaClO_3$ (*)	160	9
$NaClO_4$ (*) (**)	160	5
$HClO_4$	160	6
Na_2HPO_3 (*)	100	10
Na_3PO_4	100	150
Na_2HPO_4	100	150
NaH_2PO_4	100	150
K_2HPO_4	100	150
KH_2PO_4	100	150
KNO_3	100	20

(*) Aussi dans NaOH ou KOH N
(**) Aussi dans HCl ou $HClO_4$ N.

B. *Echange complet et rapide à 20-25° en moins de 5-15 mn.*

H_3BO_3	K_2SO_3	HIO_3
$Na_2B_4O_7$	Na_2TeO_4	$LiIO_3$ (*)
H_2SeO_3	$HReO_4$	HIO_4
Na_2SeO_3	Na_2MoO_4	$NaIO_4$ (*)
H_2SeO_4 (100°) (2 h)	Na_2WO_4	H_3PO_2 (40°)

(*) Aussi dans KOH N.

(*) Ce fascicule, p. 26.

TABLEAU II

Vitesse de l'échange de l'oxygène des acides et des sels minéraux avec $H_2{}^{18}O$.

Substance	Catalyseur	t° C	Périodes en heures
—	—	—	—
$Na_2S_2O_3$	—	20	310
—	—	70	2,4
—	KOH 0,5 N	100	150
K_2SO_3	KOH 0,1 N	25	210
—	KOH 0,1 N	100	2,4
$NaHSO_4$	—	100	12
—	HCl 1 N	100	5
Na_2SeO_4	—	100	2,0
$Ba(MnO_4)_2$......	—	25	~ 500
—	—	100	7
$NaReO_4$	—	30	3,3
—	—	51	0,53
$LiBrO_3$	—	20	280
—	—	120	1,1
—	—	140	0,30
—	LiOH 0,5 N	120	1,1
—	LiOH 0,5 N	140	0,28
NaH_2PO_2.......	—	63	10
—	KOH 1 N	63	14
H_3PO_3	—	100	6,5
H_3PO_4	—	100	70
KNO_3	$HClO_4$ 0,023 N	100	410
—	$HClO_4$ 0,97 N	100	0,72
$AgNO_3$	$HClO_4$ 0,023 N	100	60
—	$HClO_4$ 0,97 N	100	0,66

d'échange mesurable. Dans tous les cas étudiés elle obéit à l'équation d'une réaction monomoléculaire :

$$-\ln(1-z) = k(a+b)t$$

où z est la fraction échangée au temps t, et a, b, les concentrations qui, en cas de solubilité limitée, étaient proches de la saturation. Les périodes d'échange de ce tableau, $t_{1/2} = \ln 2/k(a+b)$, ont été calculées à partir des valeurs expérimentales moyennes des constantes de vitesse.

De nos résultats, complétés par quelques données non douteuses d'autres sources (*), on peut tirer les conclusions générales suivantes :

(1) La vitesse d'échange décroit rapidement dans l'ordre :

acide > sel acide > sel neutre

En voici des exemples :

$H_2CO_3 > HCO_3^- > CO_3^{--}$
$RCOOH > RCOO^-$
$HNO_3 > NO_3^-$
$HReO_4 > ReO_4^-$

$H_2SO_4 > HSO_4^- \gg SO_4^{--}$
$H_2SO_3 > HSO_3^- > SO_3^{--}$
$H_2SeO_4 > SeO_4^{--}$

$H_3PO_2 > H_2PO_2^-$
$H_3PO_3 \gg HPO_3^{--}$
$H_3PO_4 \gg H_2PO_4^-, HPO_4^{--}, PO_4^{---}$

(*) Haïssinsky et Daudel (9) ont montré qu'il existe une relation entre le pourcentage ionique de la liaison X = O et son aptitude pour l'échange del 'oxygène, ce qui est conforme aux règles générales mentionnées plus loin. Quelques unes des règles que nous avons trouvées ont été indiquées indépendamment par Edwards (6) qui en donne une explication différente.

(2) Pour le même ion central la vitesse d'échange diminue quand le nombre d'atomes d'oxygène (ou de soufre) qui lui sont liés augmente. Par exemple :

$SO_3^{--} > S_2O_3^{--} \gg SO_4^{--}$
$SeO_3^{--} > SeO_4^{--}$

$H_3PO_2 > H_3PO_3 \gg H_3PO_4$
$H_2PO_2^- > HPO_3^{--} \gg H_2PO_4^-, HPO_4^{--}$

(3) Dans un sous-groupe du système périodique le vitesse d'échange augmente avec le numéro atomique :

$CO_3^{--} < SiO_3^{--}$
$SO_4^{--} < SeO_4^{--} < TeO_4^{--}$

$CrO_4^{--} < MoO_4^{--}, WO_4^{--}$
$MnO_4^- < ReO_4^-$

$ClO_4^- \ll IO_4^-$
$ClO_3^- \ll BrO_3^- < IO_3^-$

Les deux dernières règles s'appliquent aussi bien aux acides qu'aux sels.

Toutes ces règles s'accordent bien avec un mécanisme d'échange par addition intermédiaire de l'eau à la liaison X = 0 polarisée (*) :

$$-X=O + H_2{}^{18}O \rightarrow -X\begin{matrix} ^{18}OH \\ OH \end{matrix} \rightarrow -X\ \ {}^{18}O + H_2O$$

Selon ce mécanisme l'échange est d'autant plus facile que la liaison $^{(+)}X = O^{(-)}$ est plus polarisée, c'est-à-dire que l'atome X dans cette liaison est plus électrophile. Cette polarisation augmente avec le nombre d'atomes électronégatifs d'oxygène ou de soufre (ou de groupes OH dans les acides non dissociés) qui sont liés à l'atome X et, dans un groupe donné, avec le poids atomique [règles générales (2) et (3)]. La règle générale (1) correspond au fait que la charge négative libre sur l'oxygène dans les liaisons $X - O^-$ de l'anion libre gène beaucoup l'addition d'eau à la liaison X = O. Si la structure ortho n'est considérée que comme une forme transitoire, ce mécanisme ressemble au mécanisme synchrone bien connu de la substitution nucléophile du groupe OH par le groupe ^{18}OH de l'eau après le transfert préalable du proton de celle-ci à l'oxygène de la liaison X = O. Mais ce n'est pas facile de mettre ce mécanisme de déplacement simultané en accord avec les règles générales indiquées plus haut. Il nous semble donc qu'un mécanisme en deux stades séparées tel que nous l'avons indiqué est plus vraisemblable.

Le mécanisme envisagé exige que l'atome X dans la liaison considérée soit capable d'augmenter son nombre de coordination, sans quoi l'addition de

(*) Un mécanisme similaire avait été jadis proposé spécialement pour l'échange dans le carbonyle (7).

l'eau n'est pas possible. Cette condition est confirmée d'une manière évidente par les exemples suivants :

On n'observe pas d'échange durant des heures à 160-180° C dans $HClO_4$ et les perchlorates, tandis que dans HIO_4 et les périodates, l'échange est instantané à 20°. Or on sait que le nombre de coordination du chlore dans les acides ne peut excéder 4 tandis que pour l'iode il peut passer à 5 et 6 par addition d'eau : l'acide périodique et ses sels en solution existent principalement sous la forme de H_5IO_6 et de $H_3IO_6^{--}$ (8). La même explication est valable pour l'énorme différence de vitesse d'échange entre les sulfates et les tellurates, qui existent en solutions aqueuses sous la forme de H_6TeO_6, $H_4TeO_6^{--}$ et $H_2TeO_6^{----}$ (8).

Pour l'échange de l'oxygène des sels avec l'eau on a souvent suggéré un mécanisme hydrolytique, qui explique l'accélération de cet échange par les acides et son ralentissement par les alcalis. Il explique aussi la relation inverse entre le vitesse d'échange et la force de l'acide (9). Cependant il ne serait pas correct d'opposer ce mécanisme à celui que nous venons de proposer, puisqu'il n'est pas douteux que dans les milieux neutres ou acides l'hydrolyse se fait aussi par addition intermédiaire d'eau (*). Une confirmation convaincante en est donnée par l'étude de l'hydrolyse des composé organiques (10). Il faut ajouter qu'un simple transfert de proton au cours de l'hydrolyse sans formation de composés ortho n'expliquerait pas l'échange de l'oxygène des anions avec l'eau.

Nous pouvons donc généraliser le mécanisme d'échange dans les anions en y ajoutant la deuxième voie de décomposition du complexe intermédiaire :

$$\overline{X} = O + H_2{}^{18}O \rightleftharpoons \overline{X}\begin{matrix} {}^{18}OH \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} \rightleftharpoons X = {}^{18}O + H_2O & \text{(échange par addition d'eau)} \\ \rightleftharpoons X^{18}OH + OH^- & \text{(échange par hydrolyse)} \end{matrix}$$

La contribution relative de chacune de ces deux voies de décomposition du complexe et d'échange dépend des propriétés mentionnées de l'atome X dans les liaisons X = O en question.

Après avoir examiné l'échange dans les acides et les sels minéraux, nous allons présenter brièvement les résultats obtenus dans notre laboratoire sur l'échange de l'oxygène dans quelques composés organiques. KHASKINE (11) a observé un échange facile entre le triéthyl-silanol $(C_2H_5)_3SiOH$ et $H_2{}^{18}O$ à 100°, tandis que dans les mêmes conditions on ne trouve pas d'échange dans les carbinols correspondants. Du point de vue exposé ci-dessus, cette différence est facile à comprendre car le silicium dans les silanols est beaucoup plus électrophile que le carbone dans les carbinols. Pour la vitesse d'échange des polyoxybenzènes avec $H_2{}^{18}O$, GRAGUEROV et FESENKO (12) ont trouvé des relations compliquées avec le nombre et les positions relatives des hydroxyles, relations que nous n'avons pas pu interpréter d'une manière satisfaisante. A 150-170° il n'y a pas d'échange pendant des dizaines d'heures avec le phénol et le catéchol, mais l'échange se produit assez rapidement avec l'hydroquinone et, en présence d'acide, avec la résorcine. L'échange est beaucoup plus rapide avec la phloroglucine et avec l'hydroxyle isolé de l'oxy-hydroquinone, tandis qu'il est beaucoup plus lent avec les deux autres hydroxyles voisins de ce dernier. Avec le pyrogallol il n'y a pas d'échange pendant des dizaines d'heures.

Récemment GRAGUEROV et ALEXANKINE ont observé un échange lent à 100° avec les α et β-naphtols et plus rapide avec les 1,7 et 2,7-dioxy-naphtalènes en présence de HCl 0,1N. En l'absence d'acide il n'y a pas d'échange avec toutes ces substances même à 150°. L'échange avec les acides benzoïques et les benzaldéhydes substitués est aussi grandement accéléré en présence d'un acide fort, comme HCl. Les données cinétiques pour les acides benzoïques dans les solutions 1 : 1 de $H_2{}^{18}O$ et de l'alcool éthylique sont rassemblées dans le tableau 3.

TABLEAU III

Échange de l'oxygène entre les acides benzoïques et $H_2{}^{18}O$ *dans les solutions alcooliques à* 150°.

Substance	Période d'échange (heures) Sans addition de catalyseur	En présence de HCl 0,4 N
C_6H_5COOH	9	0,2
o-ClC_6H_4COOH	12	0,3
o-SHC_6H_4COOH	26	2
o-$NO_2C_6H_4COOH$	21	3
o-$NH_2C_6H_4COOH$	inobservable	après 5 h

Pour les benzaldéhydes nous n'avons pour le moment que des observations comparatives concernant l'échange avec $H_2{}^{18}O$ en solution dans le dioxane. L'échange est considérablement accéléré par des substituants électronégatifs. En présence de HCl 0,1 N l'équilibre est atteint en moins d'une heure à 20° dans les trois nitro-benzaldéhydes isomères et dans l'*o*-chloro-benzaldéhyde. En l'absence d'acide, l'échange ne dépasse pas 1/4 de la valeur d'équilibre au bout de 24 heures. L'échange est bien plus lent dans l'aldéhyde salicylique, l'anisol et le *p*-oxy-benzaldéhyde à 40-60° C.

Dans l'anisol on n'observe l'échange qu'en milieu acide.

(*) Dans les milieux alcalins l'hydrolyse s'effectue probablement par addition de OH^- ou de OR^- mais c'est justement dans ces milieux que l'échange est généralement ralenti.

B. — La formation électrolytique et l'hydrolyse des persulfates.

Différents mécanismes ont été proposés pour la formation anodique des persulfates par électrolyse des sulfates ([43, 44, 45]). Ils peuvent être classés en deux groupes :

a) La recombinaison directe des ions HSO_4^- ou SO_4^{--} déchargés :

$$2SO_4^{--} \rightarrow S_2O_8^{--} + 2e \qquad (1)$$

b) La formation anodique primaire des produits de l'oxydation de l'eau (H_2O_2, radicaux OH, oxygène libre ou sous forme d'oxydes) qui ensuite oxydent les ions sulfate, soit en leur transférant l'oxygène, soit en leur enlevant des électrons. Parmi les théories de ce genre, la plus répandue est celle de Glasstone et Hickling ([45]) suivant laquelle l'oxydation se produit par l'intermédiaire d'eau oxygénée :

$$2OH^- \rightarrow H_2O_2 + 2e; \; 2SO_4^{--} + H_2O_2 \rightarrow S_2O_8^{--} + 2OH^- \qquad (2)$$

La plupart des autres mécanismes suggérés diffèrent de ces processus par la nature des produits et des stades intermédiaires.

Haïssinsky ([46, 50]) a donné des arguments convaincants contre la théorie de Glasstone et Hickling en général et particulièrement en ce qui concerne la participation présumée de H_2O_2 dans la formation anodique des percarbonates et des perborates. Cependant pour les persulfates il manquait des données expérimentales directes. L'emploi de l'oxygène marqué peut grandement contribuer à éclaircir la nature des réactions assez compliquées de formation et de transformation de composés peroxydiques. Ces recherches et leur interprétation sont considérablement facilitées par le fait que H_2O_2 et les peracides n'échangent pas leur oxygène avec l'eau et avec O_2 ainsi que par le fait que la décomposition de H_2O_2 dans des solutions aqueuses se produit sans participation de l'oxygène de l'eau ([43, 47, 52]).

Froukmine et al. ([48]) ont observé que dans le persulfate obtenu par électrolyse de solutions de K_2SO_4 dans $H_2{}^{18}O$ (en milieu acide, neutre ou faiblement alcalin) l'oxygène a la même composition isotopique que dans le sulfate, indépendamment de la teneur de l'eau en ^{18}O. Il s'en suit que l'eau ne participe pas à la formation du persulfate par transfert ou par échange de son oxygène.

Pour élucider la contribution supposée de H_2O_2 à la formation des persulfates, Frantchuk et l'auteur ([53]) ont effectué une série de recherches isotopiques dont nous allons donner les points essentiels. Dans des expériences préliminaires nous avons trouvé que l'addition de H_2O_2 à l'électrolyte réduit considérablement la production anodique du persulfate, comme on le voit sur la figure 1 qui représente les variations de la teneur de H_2O_2 (courbes I) et en $K_2S_2O_8$ (courbes II) au cours de l'électrolyse de 200 cm³ de 200 g/l de $KHSO_4$ par un courant de 3 A avec addition de 13 g/l (expérience *a*) ou de 21 g/l de H_2O_2 (expérience *b*) g/l et sans cette addition

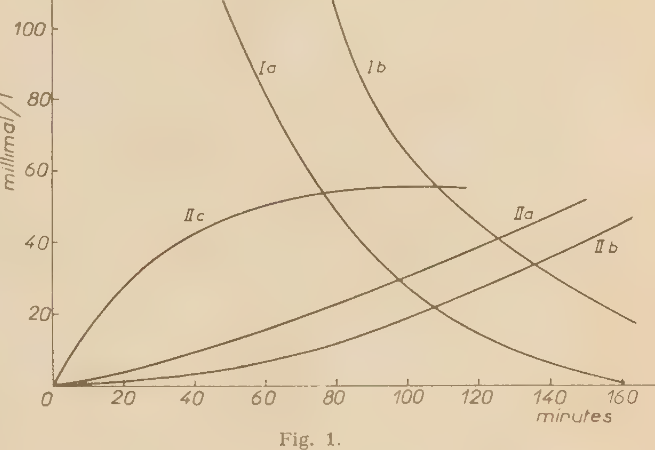


Fig. 1.

(expérience *c*). L'électrolyse qui a été prolongé jusqu'à saturation de l'électrolyte en $K_2S_2O_8$ a été effectuée dans les conditions usuelles (cathode et anode en Pt; $dA = 0{,}9$ A/cm²; $t = 10$-15°) à l'exception de la disposition des électrodes aménagées de manière à assurer un bon mélange de l'électrolyte par les gaz dégagés. Dans ce but le fil anodique était placé entre deux plaques verticales distantes de 1,5 cm, servant de cathodes. Il résulte de ces expériences que les deux processus anodiques de décomposition de H_2O_2 et de formation de $S_2O_8^{--}$ sont simultanés et indépendants l'un de l'autre, ce qui est aussi confirmé par les expériences isotopiques suivantes. En électrolysant dans des conditions décrites des solutions de $KHSO_4 + H_2O_2$ tous les deux contenant de l'oxygène de composition isotopique normale (0,205 % ^{18}O dans $H_2{}^{18}O$ contenant 0,890 % de ^{18}O, nous avons trouvé que la proportion de ^{18}O dans l'oxygène qui se dégage sur l'anode, augmente au fur et à mesure que le contenu de l'électrolyte en H_2O_2 diminue. Par exemple dans une des expériences le pourcentage de ^{18}O dans l'oxygène augmentait de 0,305 à 0,849 pendant que la concentration de H_2O_2 diminuait de 21,9 à 1,46 g/l. Ces données indiquent que l'oxygène de l'eau ne prend pas part à la décomposition anodique de H_2O_2. La participation des radicaux libres OH qui a souvent été suggérée est aussi peu probable, car ces radicaux échangent rapidement leur oxygène avec l'eau ([49]) et se recombinent facilement en H_2O_2.

Les relations représentées par les courbes de la figure 1 sont analogues à celles observées par Haïssinsky ([50]) pour la formation anodique du percarbonate en présence de H_2O_2 et leur interprétation reste la même : la formation anodique de H_2O_2 comme intermédiaire de l'oxydation du sulfate est très douteuse. Cette conclusion est confirmée d'une manière décisive par l'application de la méthode de dilution isotopique. Nous avons fait une série d'électrolyses de solutions $KHSO_4 + H_2O_2$ dans $H_2{}^{18}O$ contenant 0,8 à 1, 1 % de ^{18}O en suivant la composition isotopique de H_2O_2 non décomposée. Si la densité cathodique du courant était assez élevée pour prévenir la formation cathodique de H_2O_2 (0,7 — 1,0 A/cm²) l'oxygène de H_2O_2 conservait toujours la composition isotopique normale (0,20 — 0,21 % ^{18}O) même quand il ne restait dans la solution que 0,07 — 0,1 g/l H_2O_2 (*). Il s'en suit que le mécanisme (2) est erroné puisqu'il devrait nécessairement introduire ^{18}O dans l'eau oxygénée à la solutions par formation de $H_2{}^{18}O_2$. En vertu des relations, présentées dans la figure 1, et si ce mécanisme était valable, les derniers restes de H_2O_2 non décomposés auraient dû avoir une proportion de ^{18}O presque égale à celle de l'eau.

En résumé à partir de toutes les données expérimentales que nous avons mentionnées on peut conclure que la formation anodique du persulfate procède par le mécanisme (1) de décharge directe des ions sulfate sans production électrochimique intermédiaire de H_2O_2 ou d'autres produits d'oxydation de l'eau (**). Il en est probablement de même pour la formation anodique d'autres peracides.

En collaboration avec Lounenok-Bourmakine ([53]) nous avons aussi employé l'oxygène lourd pour étudier le mécanisme d'hydrolyse du persulfate en présence d'acide, que l'on peut représenter globalement par les équations :

$$S_2O_8^{--} + H_2O = SO_5^{--} + SO_4^{--} + 2H^+;$$
$$SO_5^{--} + H_2O = SO_4^{--} + H_2O_2$$

L'explication habituelle et la plus simple de la formation de H_2O_2 consiste à dire que l'eau est oxydée par l'oxygène actif du persulfate ou de l'acide de Caro. Cependant ce mécanisme est mis en doute par des recherches récentes utilisant l'oxygène marqué ([43]) Ainsi Kolthoff et Miller ([51]) ont trouvé que la décomposition thermique des solutions acides de $H_2{}^{18}O$ fournit de l'oxygène dont la composition isotopique est normale et Bunton et Llewellyn ([52]) ont montré que dans la réaction

$$H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2SO_5 + H_2O$$

le groupe peroxydique — O — O — est transféré sans rupture.

Nous avons hydrolysé soit le persulfate lourd $K_2S_2{}^{18}O_8$ dans l'eau normale, soit $K_2S_2O_8$ de composition isotopique normale dans $H_2{}^{18}O$ en présence de H_2SO_4 à 60-70° C. L'eau oxygénée formée avait strictement la même composition isotopique en oxygène que le persulfate. Il en était de même pour les expériences où H_2O_2 formé était continuellement distillé au fur et à mesure de sa formation en l'entrainant par des vapeurs d'eau dans un récipient vidé. Il en suit que le groupe — O — O — se transmet du persulfate à l'eau oxygénée sans rupture et sans participation de l'eau :

$$^-OS(O_2)OO\boxed{S(O_2)O^- + HO}H = {}^-OS(O_2)OO^-$$
$$+ HSO_4^- + H^+$$
$$H\boxed{OH + {}^-OS(O_2)}\,OO^- + H^+$$
$$= H_2O_2 + HSO_4^-$$

Selon ce mécanisme 1/4 de l'oxygène du bisulfate provient de l'eau et 3/4 du persulfate (*). En précipitant le bisulfate par Pb^{++} nous avons trouvé que la composition de l'oxygène était intermédiaire entre celle prévue et celle de l'eau et l'acide sulfurique qui est en équilibre avec le bisulfate. Cet écart s'explique par l'échange isotopique entre H_2O et H_2SO_4 En effet, si l'on remplace H_2SO_4 par $HClO_4$ et qu'on ajoute $Pb(ClO_4)_2$ à la solution soumise à l'hydrolyse, on trouve dans $PbSO_4$ précipité une concentration de ^{18}O correspondant exactement à celle exigée par le mécanisme exposé ci-dessus.

Il résulte des recherches que nous venons d'exposer ainsi que des données sur la décomposition de H_2O_2 que dans la suite de transformations :

$$S_2O_8^{--} \rightarrow SO_5^{--} \rightarrow H_2O_2 \rightarrow O_2$$

le groupe peroxydique — O — O — reste intact jusqu'à l'oxygène final (**).

(*) Seulement quand la densité cathodique du courant était diminuée jusqu'à 0,05-0,15 A/cm² les dernières portions de H_2O_2 étaient un peu enrichies en ^{18}O, ce qui évidemment doit être attribué à la formation bien connue de H_2O_2 à la cathode par réduction de l'oxygène, qui n'a aucun rapport avec le processus anodique.

(**) Un mécanisme possible *a priori :*

$$2OH^- \rightarrow O + H_2O + 2e;$$
$$2SO_4^{--} + O + H_2O \rightarrow S_2O_8^{--} + 2OH^-$$

n'est pas en contradiction avec les données isotopiques présentes mais ce mécanisme ne reste qu'une suggestion dépourvue de bases expérimentales, du moins pour le processus dans des milieux acides.

(*) Il en est de même si nous admettons selon Haïssinsky ([46]) que l'acide de Caro est un produit d'addition avec une structure $SO_3 . H_2O_2$.

(**) Des recherches analogue sur les percarbonates, perbonates et les perphosphates seront publiées prochainement.

C. — Échange du soufre dans les composés organiques.

L'échange du soufre dans les substances organiques est particulièrement intéressant, étant étroitement lié au problème du mécanisme de nombreuses réactions qui s'effectuent par migration du soufre et sur lesquelles les renseignements restent bien insuffisants. Ce n'est que récemment que ce problème a commencé à être étudié. Des recherches systématiques dans ce domaine ont été effectuées au cours de ces années surtout par GOURIANOVA (28) et, dans notre laboratoire, par MIKLOUKHINE et coll. (27). Voici un aperçu des résultats obtenus :

Comme l'ont constatés SYRKINE, GOURIANOVA et KOUZINE (29) les polysulfures aliphatiques échangent assez facilement avec le soufre élémentaire les atomes de soufre situés au milieu de la chaîne polysulfidique et beaucoup plus difficilement les atomes situés aux extrémités de la chaîne et liés au carbone. On trouve la même règle pour l'échange entre deux polysulfures. Par exemple dans RSSSR, après l'échange avec $R'S^{35}SSR'$ ou avec ^{35}S élémentaire, on ne trouve que des molécules isotopiques $RS^{35}SSR'$. En marquant par ^{35}S le radical benzthiazolique, ainsi que l'atome du soufre adjacent, on trouve que l'échange se produit non pas par transport d'atomes de soufre, mais transport de groupes entiers RS ou RS_n (28, 30). Nous verrons plus loin que les mêmes régularités caractérisent les réactions d'échange et de transformations des polythionates, ce qui doit être attribué à une certaine similitude de structure : $-C-S^{II}-S_n^{II}-S^{II}-C-$ dans les polysulfures et de $-O_3S^{IV}-S^{II}-S_n^{II}-S^{II}-S^{IV}O_3^-$ dans les polythionates. Ce sont les liaisons $S^{II}-S^{II}$ qui se rompent le plus facilement.

Dans les liaisons C — SH des mercaptanes on trouve un échange avec d'autres mercaptanes et avec les polysulfures, dont la vitesse dépend essentiellement de la nature des radicaux (28). Dans les composés aromatiques l'échange se produit en général beaucoup plus vite que dans les composés aliphatiques. Il faut tout de même noter qu'il n'y a pas d'échange entre $H_2{}^{35}S$ et le soufre des liaisons C — SH du thiophénol, du thiocatéchol, de la thiohydroquinone et de l'acide thiosalicylique (27).

L'échange du soufre élémentaire ou de $H_2{}^{35}S$ avec le soufre lié au carbone s'effectue le plus facilement dans les liaisons doubles C = S ainsi que le montre le tableau 4 qui présente les données cinétiques obtenus dans notre laboratoire. Dans les xanthogénates et les dialcyl-dithiocarbamates les deux atomes de soufre prennent part à l'échange, ce qui est évidemment dû à leur équivalence dans les anions de ces acides, tandis que dans les esters des acides diacyl-dithiocarbamiques seul le soufre de la liaison C = S est échangeable. Dans les sels de l'acide xanthogénique la vitesse de l'échange dépend considérablement du metal : elle est beaucoup plus grande dans les sels de sodium et de potassium, que dans le sel de nickel (31). Cette graduation s'explique par la différence des degrés de polarisation de la liaison C = S en conséquence de la conjugaison dans la chaîne :

$$RO-C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow S^- M^+\end{matrix}$$

qui est d'autant plus grande que le métal M est plus électropositif. Des effets du même genre ont été cités dans le mémoire précédent pour l'échange de l'hydrogène dans les radicaux des acides carboxyliques.

L'échange du soufre a été étudié plus en détail dans une série de benzothiazoles et leurs dérivés (30, 33).

On a constaté que dans le 2-mercapto-benzothiazole (captax) un atome de soufre seulement participe à l'échange avec $H_2{}^{35}S$ ou avec ^{35}S élémentaire. C'est l'atome du groupe sulfhydrique. Le résultat a été confirmé par l'oxydation de ce groupement après l'échange : le 2-oxybenzazole obtenu n'était pas radioactif (27). Le remplacement du soufre dans le noyau thiazolique par l'oxygène ou le groupement imine ne supprime par l'échange du soufre sulfhy-

TABLEAU IV

Échange du soufre élémentaire avec le soufre de liaisons C = S.

Substance	t° C	Période d'échange heures	Solvant
—	—	—	—
Xanthogénate de Potassium	18	0,1	toluène + éthanol
Xanthogénate de nickel	140	9,7	benzène
Diéthyl-dithiocarbamate de sodium	50	22	toluène + alcool éthylique.
Éther méthylique de l'acide diéthyl-dithiocarbamique	156	4,5	toluène
Thiourée	118	Complet 2,5	xylène + alcool isoamylique.
Phénylthiourée	140	8	toluène
2-Mercapto-benzthiazol	150	2	toluène
2-Mercapto-3-méthyl-benzthiazol	150	6	toluène + alcool
2-Mercapto-benzoxazol	150	15	—
2-Mercapto-benzimidazole	150	29	toluène.
Thiocétone de Michler	130	1,3	—

drique mais le ralentit dans l'ordre $S > O > NH$, ordre inverse de celui de la basicité ([33]). Mais si l'on remplace le groupe sulfhydryle par CH_3 ou NH_2 l'échange n'a plus lieu, ce qui prouve de nouveau que le soufre thiazolique ne participe pas à l'échange. En général l'échange du soufre dans les liaisons C — S — C ne se produit pas ou se produit très lentement.

Il n'y a guère de doute que l'échange dans ces substances s'effectue dans la liaison C = S du tautomère thionique des 2-mercapto-benzothiazoles :

N
C—SH ⇄ —NH
S C=S
S

L'existence de ce tautomère en concentration appréciable dans des solvants peu polaires a été constatée par l'étude des moments dipolaires et des spectres ([34]). Dans le 2-benzylmercapto-benzothiazole, qui évidemment ne peut pas subir ce changement tautomérique, on ne trouve pas de soufre échangeable. Dans le groupe C = S de la thiourée et de ses dérivés le soufre s'échange assez facilement avec le soufre élémentaire ou avec $H_2{}^{35}S$ ([31]). L'introduction de radicaux phényle dans les groupes amines ralentit l'échange. Il y a aussi un échange dans le groupe C = S des disulfures de tétraalcoylthiuram (par exemple, dans le thiuram). La question n'est pas encore élucidée de savoir si cet échange peut se produire aussi avec le soufre des groupements C — S — S — C de ces composés ([30, 35]). Il est facile d'établir une relation entre la faculté d'échange du soufre dans les liaisons C = S et la polarisation de cette liaison, ce qui amena Mikloukhine ([33]) à suggérer un mécanisme d'échange avec le soufre élémentaire procédant par une addition intermédiaire des molécules S_n à la liaison C = S polarisée :

$$>C=S + {}^{35}S_n \rightarrow\ >C\begin{matrix} \diagup S \diagdown \\ \diagdown {}^{35}S \diagup \end{matrix}{}^{35}S_{n-1}$$

$$\rightarrow\ >C = {}^{35}S + S^{35}S_{n-1}$$

Ce mécanisme est en accord avec tout ce que l'on sait actuellement sur l'échange du soufre élémentaire avec le soufre de la liaison C = S.

Pour l'échange avec $H_2{}^{35}S$ on a proposé ([27]) un mécanisme analogue à celui qui a été discuté plus haut pour l'échange de l'oxygène entre l'eau et les oxyanions inorganiques :

$$>C=S + H_2{}^{35}S \rightarrow\ >C\begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown {}^{35}SH \end{matrix} \rightarrow\ >C={}^{35}S + H_2S$$

Ce mécanisme explique par exemple l'absence d'échange entre les 2-mercapto-benzothiazoles et $Na_2{}^{35}S$, tandis que l'échange est rapide avec $H_2{}^{35}S$. Un mécanisme ionique ou radicalaire ne pourrait pas expliquer cette observation.

Mikloukhine, Kabatchnik et al. ([37]) n'ont pas trouvé d'échange dans les liaisons P = S des acides thiophosphoriques, de leurs sels et des esters suivants : $(RO)_2PS(SH)$, $(RO)_2\ PS(SR)$ et $(RO)_3PS$ où R est le radical éthyle, *i*-propyle ou *i*-butyle. Ceci doit être attribué à une polarisation plus faible de la liaison $(^+)P = S(^-)$ que de la liaison $(^+)C = S(^-)$. Cependant Sulima a trouvé récemment que si l'on remplace partiellement les groupements éthoxy par du chlore on observe à des températures élevées un échange lent, dont la vitesse décroit dans l'ordre :

$$(C_2H_5O)_2PSCl > (C_2H_5O)PSCl_2 > PSCl_3$$

Certaines des substances examinées sont employées, soit comme agents, soit comme accélérateurs de la vulcanisation du caoutchouc. Cette fonction est évidemment en rapport avec la mobilité du soufre dans leurs molécules. L'échange isotopique du soufre dans de telles substances a été envisagé de ce point de vue dans quelques travaux que nous n'allons pas discuter ici ([36, 27]).

D. — Les réactions et la structure des polythionates.

Les sels des acides polythioniques très instables $H_2S_nO_6$ (avec $n = 3$ à 7 et peut-être plus) se transforment facilement l'un dans l'autre et se décomposent en formant des produits divers. En solution ils participent à un grand nombre de réactions complexes simultanées et consécutives qui ont été étudiées dans des nombreux travaux utilisant des méthodes préparatives, analytiques et cinétiques.

L'insuffisance de ces méthodes se révèle par la variété de schémas réactionnels, souvent contradictoires, qui ont été proposés par divers auteurs ([16, 19, 20]). Les réactions des polythionates sont d'autant plus compliquées, que ces substances contiennent des atomes de soufre dans des fonctions différentes, correspondant à deux états de valence : S^{II} dans les chaînes polysulfidiques et S^{VI} dans les groupes sulfureux extrêmes. Ces deux états peuvent être différenciés en employant les isotopes du soufre. En particulier le thiosulfate qui participe à beaucoup de réactions de synthèse et de décomposition des polythionates peut être facilement marqué sous forme de : ${}^{35}S.SO_3{}^{--}$ et $S^{35}SO_3{}^{--}$. On a constaté en effet que dans ce composé les deux atomes du soufre ne s'échangent pas ([25]).

Le soufre radioactif a été employé pour la première fois dans ce but par Christiansen et Drost-Hansen ([13]) qui ont montré que la réaction du sulfite avec

le tétrathionate donne le trithionate qui se forme par une substitution du groupe thiosulfate par le groupe sulfite.

TABLEAU V.

Synthèses des polythionates.

N°	Substances initiales	Composition isotopique du polythionate obtenu	Réaction
	A. *Trithionate*		
1	$\overset{1}{S}Cl_2 + KHSO_3$	$\overset{1}{S}(SO_3)_2^{--}$	$\overset{1}{S}Cl_2 \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O} S(OH)_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+2HSO_3^-} \overset{1}{S}(SO_3)_2^{--}$
2	$Na_2\overset{1}{S}SO_3 + SO_2$	$S(\overset{3/4}{S}O_3)_2^{--}$	$\overset{1}{S}SO_3^{--} \xrightarrow[-H_2O]{+2H^+} 2\overset{1/2}{S}(OH)_2 \xrightarrow[-4H_2O]{4\overset{1}{S}SO_3^{--}} 2\overset{1/2}{S}(\overset{1}{S}SO_3)_2^{--}$
			$\xrightarrow[-2SSO_3^{--}]{+2SO_3^{--}} 2\overset{1/2}{S}(\overset{1}{S}SO_3)^{--}$
			$\xrightarrow[2\overset{1}{S}SO_3^{--}]{+2SO_3^{--}} SO_3(\overset{1/2}{S}SO_3)^{--} + SO_3(\overset{1}{S}SO_3)^{--}$
3	$Na_2\overset{1}{S}SO_3 + H_2O_2$	$\overset{1}{S}(\overset{1/4}{S}O_3)_2^{--}$	$2\overset{1}{S}SO_3^{--} \xrightarrow[-2H_2SO_4-4H^+]{+4H_2O_2} SO_3 \cdot \overset{1}{S}O_3^{--}$
			$\xrightarrow[-SO_3^{--}]{+\overset{1}{S}SO_3^{--}} \frac{1}{2}\, SO_3(\overset{1}{S}SO_3)^{--} + \frac{1}{2}\, \overset{1}{S}O_3(\overset{1}{S}SO_3)^{--}$
	B. *Tétrathionate,*		
4	$\overset{1}{S}_2Cl_2 + 2H_2SO_3$	$\overset{1}{S}_2(SO_3)_2^{--}$	$\overset{1}{S}_2Cl_2 \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O} \overset{1}{S}_2(OH)_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+2HSO_3^-} \overset{1}{S}_2(SO_3)_2^{--}$
5	$K_2\overset{1}{S}SO_3 + I_2$	$\overset{1}{S}_2(SO_3)_2^{--}$	$2\overset{1}{S}SO_3^{--} \xrightarrow[-2I^-]{+I_2} \overset{1}{S}_2(SO_3)_2^{--}$
6	$Na_2\overset{1}{S}SO_3 + SO_2 + (As_2O_3)$	$\overset{3/4}{S}_2(SO_3)_2^{--}$	Voir n° 2.
	C. *Pentathionate.*		
7	$Na\overset{1}{S}SO_3 + HCl + As_2O_3)$	$\overset{1}{S}_3(SO_3)_2^{--}$	$2\overset{1}{S}SO_3^{--} \xrightarrow[-[As]]{+[As]\overset{1}{S}} \overset{1}{S}_3(SO_3)_2^{--}$
	D. *Hexathionate.*		
8	$\overset{1}{S}_2Cl_2 + Na_2SSO_3$	$\overset{1/2}{S}_4(SO_3)_2^{--}$	$\overset{1}{S}_2Cl_2 \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O} \overset{1}{S}_2(OH)_2 \xrightarrow[-2OH^-]{+2SSO_3^{--}} \overset{1}{S}_2(SSO_3)_2^{--}$
9	$S_2Cl_2 + Na_2\overset{1}{S}SO_3$	$\overset{1/2}{S}_4(SO_3)_2^{--}$	$S_2Cl_2 \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O} S_2(OH_2)$
			$\xrightarrow[-2OH^-]{+2\overset{1}{S}SO_3^{--}} S_2(\overset{1}{S}SO_3)_2^{--}$
10	$K_2\overset{1}{S}SO_3 + HCl + KNO_3$	$\overset{1}{S}_4(SO_3)_2^{--}$	$4\overset{1}{S}SO_3^{--} \xrightarrow[-2SO_3^{--}-2NO_2-H_2O]{+4H^+ + 2NO_2^-} \overset{1}{S}_2(\overset{1}{S}SO_3)^{--}$

Érémenko et l'auteur (14) ont étudié 7 réactions typiques de synthèse des tri-, tétra- et pentathionates, en employant des produits de départ contenant le S^{II} radioactif et le S^{VI} ordinaire. Lounenok-Bourmakina (15) a étendu ces études à l'hexathionate. Un résumé des résultats obtenus est présenté dans le tableau 5 où le chiffre placé au-dessus de S indique l'activité trouvée dans le soufre, ayant la position donnée, comme fraction de l'activité initiale du composé qui a été employé pour la synthèse. S sans indice indique le soufre inactif. La distribution

du soufre radioactif dans les polythionates formés était obtenue en les décomposant suivant les réactions indiquées dans le tableau VI. A quelques exceptions près, l'activité était mesurée non seulement dans les composés initiaux et finaux, mais aussi dans les composés intermédiaires isolés : le polythionate, sulfate, thiosulfate etc. La distribution et le bilan du soufre radioactif ne différaient pas plus que de 1-3 % des proportions simples, indiquées dans le tableau V, exceptés quelques cas où les produits intermédiaires n'ont pu être isolés exempts d'impuretés.

TABLEAU VI

Décomposition des polythionates.

N°	Substances	Réaction (1)
1	Trithionate + K_2CO_3	$S^*(SO_3)_2^{--} + CO_3^{--} = S^*SO_3^{--} + SO_4^{--} + CO_2$
2	Tétrathionate + KCN	$S^*_2(SO_3)_2^{--} + 3CN^- + H_2O = S^*SO_3^{--} + SO_4^{--} + CNS^{*-} + 2HCN$
3	Pentathionate + KCN	$S^*_3(SO_3)_2^{--} + 4CN^- + H_2O = S^*SO_3^{--} + SO_4^{--} + 2CNS^{*-} + 2HCN$
4	Hexathionate + KCN	$S^*_4(SO_3)_2^{--} + 5CN^- + H_2O = S^*SO_3^{--} + SO_4^{--} + 3CNS^{*-} + 2HCN$
5	Thiosulfate + $AgNO_3$	$S^*SO_3^{--} + 2Ag^+ + H_2O = Ag_2S^* + SO_4^{--} + 2H^+$

(1) S* Soufre bivalent (latéral dans le thiosulfate).
S Soufre hexavalent des groupes sulfite.

Les mécanismes indiqués dans les tableaux V et VI sont discutés en détail dans les publications originales.

Nous allons nous borner ici à quelques remarques. Dans les réactions 1, 4, 8 et 9 la formation intermédiaire de l'acide sulfoxylique S $(OH)_2$ et thiosulfureux $S_2(OH)_2$ n'a pas été directement prouvée, mais elle n'est pas douteuse car SCl_2 et S_2Cl_2 sont les chloranhydrides de ces acides qui forment par exemple avec les alcools des esters des acides correspondants $S(OR)_2$ et $S_2(OR)_2$ qui ont été isolés. Les mécanismes indiqués pour ces réactions s'accordent avec ceux qui ont été proposés antérieurement ([16]), mais sans preuves directes. Dans la réaction (7) le dérivé de As^{+++} qui transfert le soufre S^{II} du thiosulfate n'a pas été identifié et est désigné par [AsS]. De même la réaction (10) n'est représentée que par un schéma stoechiométrique formel correspondant à la distribution observée de S^{35}, puisque les transformations du nitrite n'ont pas été étudiées. Dans la réaction (10) la distribution de ^{35}S indique nettement la formation intermédiaire d'un anion symétrique $^-O_nS.\ SO_n^-$ que nous supposons être le dithionate, dont la formation au cours de la synthèse du trithionate a été observée ([17]). Lounenok-Bourmakina vient de confirmer la formation d'un intermédiaire symétrique en employant pour la réaction en question l'eau oxygénée enrichie en ^{18}O; le trithionate formé contenait 1/4 de la teneur de cet isotope dans $H_2{}^{18}O_2$ initiale.

On tire des données expérimentales les conclusions générales suivantes :

1. Les deux états de valence du soufre dans les substances initiales restent conservés dans les polythionates formés ainsi que dans les produits de leur décomposition. En effet, la teneur initiale en ^{35}S dans chacun de ces deux états de valence est conservée dans les composés finaux; la thiosulfate, sulfate, sulfocyanate, etc., (réactions 1, 3, 4, 5, 7 et 10) ou bien elle est modifiée strictement dans les proportions de dilution par le soufre inactif qu'on peut calculer d'après les réactions envisagées (réactions 2, 6, 8 et 9).

On aboutit à la même conclusion à partir d'autres recherches sur les polythionates utilisant le soufre radioactif ([18]).

2. La formation et la conversion mutuelle des polythionates s'effectue par transport non pas d'atomes (ou d'ions) de soufre libres ([19]) mais de groupements thiosulfate ou sulfite entiers. Certains auteurs avaient trouvé antérieurement des équations globales de réaction qui concordent avec nos conclusions mais les mécanismes proposés ne correspondent que partiellement à ceux que nous avons trouvés ([20]) ou bien ils sont erronés ([19]), car ils admettent la migration de soufre élémentaire. L'échange mutuel des groupements thiosulfate et sulfite est confirmé aussi par Fava et Divo ([21]) qui l'observèrent directement en étudiant l'échange du soufre entre le thiosulfate et les polythionates. Une démonstration encore plus directe a été donnée par Lounenok-Bourmakina ([26]) qui trouva que dans les systèmes

$$^{35}S_2(SO_3)_2^{--} + S(SO_3)_2^{--}$$
$$\text{et} \quad S_2(^{35}SO_3)_2 + S(SO_3)_2^{-}$$

les atomes de soufre S^{II} et S^{VI} s'échangent avec la même vitesse. Les deux auteurs ([21, 26]) ont observé que tandis que les polythionates supérieurs échangent leur soufre entre eux ou avec le thiosulfate trop rapidement pour permettre une mesure, avec le trithionate cet échange est lent.

Cette différence doit être attribuée à ce que les liaisons $S^{II} — S^{II}$ des polysulfures sont beaucoup plus labiles que les liaisons $S^{VI} — S^{II}$. Des différences de vitesses d'échange du même genre ont été observées

comme nous l'avons déjà signalé pour les liaisons $S^{II} — S^{II}$ et $C — S^{II}$.

3. Les mécanismes de transfert que nous avons établis confirment l'idée que les polythionates ont la structure de chaînes non ramifiées avec des groupements sulfite fixés aux deux extrémités, par exemple : $^{-}O_3S.S.S.S.SO_3^{-}$. Une telle structure est en accord avec certaines données physico-chimiques [22] et chimiques [23], tandis que la plupart des auteurs antérieurs, en partant de l'idée erronée que le transfert impliquait des atomes de soufre et non des groupements terminaux, admettaient une structure en chaînes ramifiées.

Pour conclure il faut noter que cette structure en chaînes linéaires ainsi que le mécanisme des réactions des polythionates mentionnées sont en complet accord avec le point de vue que MENDELÉEV [24] a développé déjà en 1870 dans un ouvrage sur les polythionates, injustement presque oublié depuis.

E. — La mobilité des groupements amine.

En relation avec le problème du mécanisme des réactions liées à la migration du groupe amine, nous avons entrepris l'étude de l'échange de l'azote entre l'ammoniac lourd $^{15}NH_3$ liquide et les composés aminés organiques, dissous dans celui-ci. Le taux d'échange a été déterminé à partir de la diminution de la teneur de l'ammoniac en ^{15}N. Dans ce but l'ammoniac était oxydé par l'hypobromite du sodium et l'azote dégagé était analysé par spectroscopie de masse-Comme on le verra l'échange s'effectue par un déplacement des groupes amine. Il ne s'étend pas aux groupes nitro, puisque il n'y a pas d'échange avec le nitrobenzène et les mononitroanilines.

Voici les résultats obtenus jusqu'à présent par STRIJAK et l'auteur; en partie avec la collaboration de DEMIDENKO. Ils doivent être considérés comme préliminaires en ce qui concerne les valeurs exactes des périodes. On ne trouve pas d'échange après un séjour de 50 à 100 heures à 200° C avec les *o* — *p*- et *m*-nitroanilines, le nitrobenzène, la *p*-anisidine, la *p*-toluidine, le benzylamine, les α et β naphtylamines à 150° avec les *p*- et *p*-aminophénols, les *o*- et *p*-phénylène-diamines, les *p*-chlorobromo- et iodanilines l'α-aminoanthraquinone, la pyridine, l'α et β aminopyridine, la méthylamine et l'éthylamine. On n'observe pas non plus d'échange avec la benzidine et son sel chlorhydrique après chauffage à 120° pendant 200 heures. Il s'en suit que le groupe amine n'est pas échangeable, s'il est lié directement au carbone du noyau aromatique ou d'un groupe aliphatique latéral. Cependant avec des substituants ortho et para d'électronégativité élevée, comme SO_3H ou dans les composés contenant au moins deux groupes NO_2 dans les nitroanilines) on trouve un échangelent (voir le tableau VII). En voici des exemples dans l'ordre de vitesses d'échange décroissantes :

$$C_6H_2(NO_2)_3NH_2 > C_6H_3(NO_2)_2NH_2 > C_{10}H_6(SO_3H)NH_2 > C_6H_4(SO_3H)NH_2 > C_6H_4(NO_2)NH_2$$

De même avec les groupements

$$\overset{X}{\overset{/\!/}{-C}} - NH_2 \quad (X = O,S,NH)$$

des amides d'acides et des dérivés de l'urée on observe un échange ayant une vitesse mesurable, ainsi qu'on le voit sur le tableau VII contenant des périodes en heures que nous avons trouvées en mesurant les taux d'échange après différents intervalles de temps. La vitesse d'échange augmente avec l'accroissement de la conjugaison $\overset{\frown}{X = C — \ddot{N}H_2}$ qui facilite l'attaque nucléophile sur le carbone.

On le voit en considérant les vitesses d'échange qui se classent dans l'ordre :

$$CCl_3CONH_2 > CH_3CONH_2 > C_6H_5CONH_2$$
$$> \text{amide de l'acide phénazine-carboxylique}$$

et

$$NH_2CONH_2 > NH_2NHCONH_2.HCl > NH_2CSNH_2 > NH_2COOC_2H_5 > NH_2CNHNH_2.HCl$$

TABLEAU VII

Échange d'azote entre les groupements amines dans $^{15}NH_3$ *liquide.*

Composé	t°	Période en heures	Composé	t°	Période en heures
Urée	90	1,7	Guanidine-HCl	120	~ 20
Urée	120	0,2	Phtalimide	120	40
Hydroxylamine — HCl	120	0,8	2,4-dinitroaniline	120	55
Picramide	100	2,5	2,4-dinitroaniline	150	1,8
Amine de l'acide trichloracétique	120	2,7	Acétamide	150	4
Semicarbazide — HCl	120	5	Acide naphtionique	150	7
Thiourée	120	6	Acide sulfanilique	120	130
4-Nitrophtamide	150	1	*p*-bromaniline	120	150
Uréthane	120	11	Benzamide	150	40
Uréthane	150	1,8	2-amino 5-nitropyridine	150	60

Toutes ces particularités d'échange sont d'accord avec le mécanisme S_N2 de substitution nucléophile bimoléculaire du groupe amine de par le groupe amine de l'ammoniac, avec transport du proton :

$$>CNH_2 + {}^{15}NH_3 \rightarrow \underset{H_2{}^{15}\ddot{N}\cdots}{\overset{\uparrow}{C}}\cdots \rightarrow \underset{H}{\overset{\uparrow}{\ddot{N}H_2}}$$

$$\rightarrow\ >C^{15}NH_2 + NH_3$$

Un mécanisme analogue explique les résultats obtenus antérieurement par HELLER, SHEINFAIN et l'auteur ([39]) pour la condensation des amines primaires aromatiques :

$$R'{}^{15}NH_2 + R''NH_2 = R'{}^{15}NHR'' + NH_2.$$

Il a été trouvé que dans la série :
aniline — naphtylamine — benzamide
qui correspond à l'ordre de basicité décroissante, la condensation de deux membres de cette série donne une amine secondaire qui conserve le groupe NH_2 de l'amine primaire de gauche, c'est-à-dire de l'amine la plus basique. Cette régularité s'explique par le mécanisme :

$$R'{}^{15}NH_2 + R''NH_2 \rightarrow \underset{R^{15}\ddot{N}H\cdots}{\overset{\uparrow}{R''}}\cdots \underset{H}{\overset{\uparrow}{\ddot{N}H^2}}$$

$$\rightarrow\ R'{}^{15}NHR'' + NH_3$$

Selon ce mécanisme, H^+ doit catalyser la condensation, puisqu'il facilite le transfert du proton d'une amine à l'autre. En effet on sait que cette condensation se produit avec de bons rendements si une des amines primaires est présente sous forme de sel. Dans ce cas l'échange très rapide des ions H^+ par le mécanisme $R'NH_3 + R''NH_2 = R'NH_2 + R''NH_3^+$, est confirmé par le fait qu'en mélangeant $C_6H_5{}^{15}NH_2HCl$ avec $C_6H_5NH_2$ et en les séparant tout de suite par extraction à l'éther de l'aniline (ce qui dure 2 minutes) nous avons trouvé que ${}^{15}N$ est équitablement distribué entre la base et le sel.

Le mécanisme de la condensation que nous venons de discuter peut être mis en accord avec les données de CAVALIERI et BROWN ([40]) sur la synthèse de l'acide urique avec l'urée ${}^{15}N$ et l'uramyle, de ALLEN et WILSON ([41]) et de CLUSIUS et WEISSER ([42]) sur la préparation du 2-méthylindole et du 2-phénylindole à partir de la phénylhydrazine ${}^{15}N$ et de l'acétophénone ou de l'acétone. Dans toutes ces réactions le produit conserve le groupe amine directement lié au noyau.

Des recherches plus étendues sont nécessaires pour savoir si les mécanismes considérés ont une valeur générale et si les régularités trouvées peuvent servir à prévoir la direction de déplacement des groupes amine dans les réactions. Par exemple, HELLER a trouvé que la condensation de l'α-naphtylamine ${}^{15}N$ avec le *p*-aminophénol s'effectue de telle sorte que 1/3 de ${}^{15}N$ est retenu dans l'amine secondaire. Dans ce cas particulier, il faut prendre toutefois en considération l'ionisation facile du groupe OH des phénols, ce qui peut provoquer un changement de l'ordre de basicité des réactifs.

En condensant l'ortho-phénylènediamine avec le ${}^{15}N$-nitrosonaphtsultame :

SO_2 — N, ${}^{15}N$, OH + NH_2, NH_2

nitrosonaphtsultame *o*-phényléndiamine

→ SO_2 — N, NH, N $+ {}^{15}NH_3 + H_2O$

naphtsultamphénazine

HELLER a trouvé que tout l'azote lourd se trouve dans l'ammoniac dégagé tandis que la napthsultamphénazine formée en est complètement dépourvue. Le mécanisme de cette réaction n'est pas clair.

Signalons pour finir que le mécanisme de quelques autres réactions avec participation du groupe amine a été étudié par nous à l'aide des méthodes isotopiques ([32]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. E. BRODSKY et L. B. SOULIMA. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1953, **92**, 588.

(2) A. E. BRODSKY et N. A. VISOTSKAJA. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1955, **101**, 869.

(3) A. E. BRODSKY et N. A. VISOTSKAJA. — Sympos. sur l'application des isotopes dans la catalyse, *Ed. Acad. Sci. URSS*, sous presse.

(4) A. E. BRODSKY, S. G. DEMIDENKO, L. L. STRIJAK et V. R. LIETSHECKLEB. — *J. Chim. Analyt. URSS*, 1955, **10**, 256.

(5) I. Drostrovsky et F. S. Klein. — *Analyt. Chem.*, 1952, **24**, 414.
(6) J. O. Edwards. — *J. Chem. Educ.*, 1954, **31**, 270.
(7) J. B. M. Herbert et I. Lauder. — *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 432, 1219.
(8) N. V. Sidgwick. — *The Chemical Elements and their Compounds*, Oxford Press, 1951, p. 989, 1236.
(9) M. Haïssinsky et R. Daudel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 552.
M. Haïssinsky. — *J. Chim. Physique*, 1948, **46**, 298.
(10) A. E. Brodsky. — *J. Chim. Génér. URSS*, 1954, **24**, 453.
(11) I. G. Khaskine. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1952, **85**, 129.
(12) V. B. Fesenko et I. P. Graguerov. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1955, **101**, 695.
(13) J. A. Christiansen et W. Drost-Hansen. — *Nature*, 1949, **164**, 759.
(14) A. E. Brodsky et R. C. Eremenko. — *J. Chim. génér. URSS*, 1954, **24**, 1142; 1955, **25**, 1241.
(15) V. A. Lounenok-Bourmakina. — *J. Chim. génér. URSS*, 1957, **27**, 313.
(16) M. Georing et H. Stamm. — *Z. anorg. Chem.*, 1942, **250**, 56.
J. Janickis et E. Pazauskas. — *J. Chim. Génér. URSS*, 1953, **28**, 1442, 1449.
(17) J. E. Silberman et L. A. Zaputriajev. — *J. Chim. Génér. URSS*, 1946, **16**, 1397.
(18) A. H. Aten. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3706.
A. Fava et D. Divo. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1952, **82**, 558.
(19) A. Kurtenacker et M. Kaufmann. — *Z. anorg. Chem.* 1925, **148**, 43, 225, 369.
A. Kurtenacker et I. A. Ivanov. — *Ibid.*, 1930, **185**, 337.
H. Basset et R. G. Durrant. — *J. Chem. Soc.*, 1927, 1401.
E. Josephy. — *Z. anorg. Chem.*, 1923, **135**, 21.
E. H. Riesenfeld et G. Sydov. — *Ibid.*, 1948, **175**, 49.
C. J. Hansen. — *Berichte*, 1933, **66**, 817, 1000.
(20) F. Foerster et A. Hornig. — *Z. anorg. Chem.*, 1922, **125**, 86.
F. Foerster et H. Umbach. — *Ibid.*, 1934, **217**, 175.
H. Stamm et M. Goering. — *Ibid.*, 1939, 242, 413.
H. Stamm, O. Seipold et M. Goering. — *Ibid.*, 1941, **247**, 277.
(21) A. Fava. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1953, **83**, 87.
(22) W. H. Zachariasen. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **2**, 109.
A. A. Grünberg. — *J. Chim. génér. URSS*, 1948, **21**, 425.
U. Croatto, A. Fava et V. Scatturin. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1952, **82**, 552.
(23) O. Foss. — *Kgl. Norsk. Vid. Selsk.*, 1940, nº 2, 1.
(24) D. Mendeléev. — *Berichte*, 1870, **8**, 871; Voir A. E. Brodsky. — *Ouspiechi chimii*, 1950, **22**, 614.
(25) D. P. Ames et J. E. Willard. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 164.
(26) V. A. Lounenok-Bourmakina. — *J. Chimique Ukrain.*, 1957, **23**, 303.
(27) G. P. Mikloukhine. — Session de l'*Acad. Sci. URSS* Sur les applications pacifiques de l'énergie atomique, Division Chimie, 251, Moscou, 1955.
(28) E. N. Gurianova, V. N. Vasilieva et L. S. Kuzina. — *Loco cito*, 270.
(29) E. N. Gurianova, L. S. Kuzina et J. K. Syrkin. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1952, **85**, 1021, **86**, 107.
(30) E. N. Gurianova. — *J. Chim. Physique URSS*, 1954, **28**, 67.
E. N. Gurianova et V. N. Vasilieva. — *Ibid.*, 1954, **28**, 60. 1955, **29**, 576.
E. N. Gurianova et L. S. Kuzina. — *Ibid.*, 1954, **28**, 2116.
(31) M. N. Foka et L. E. Burkser. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS.*, 1954, **99**, 1011.
I. J. Kouchtenko et G. P. Mikloukhine. — *Ibid.*, 1955, **100**, 931.
I. J. Kouchtenko, L. E. Bourkser et G. P. Mikloukhine — *Ibid.*, 1956, **106**, 1023.
I. J. Kouchtenko, G. A. Block et G. P. Mikloukhine. — *J. Chimique Ukrain*, 1955, **21**, 227.
(32) A. E. Brodsky. — La chimie des isotopes, 2e édit., *Acad. Sci. URSS*, 1957.
(33) G. A. Bloch, E. A. Goloubkova et G. P. Mikloukhine. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1952, **86**, 569; 1953, **90**, 201.
A. Th. Rekachova, G. A. Bloch et G. P. Mikloukhine. *J. Chimie génér. URSS*, 1955, **25**, 1631.
L. B. Soulima, A. Th. Rekachova et G. P. Mikloukhine. — *Ibid.*, 1955, **25**, 1351.
(34) V. N. Vasilieva et E. N. Gourianova. — *J. Chim. Physique URSS*, 1954, **28**, 1319.
(35) G. A. Bloch et A. P. Sazonova. — *J. Industrie légère URSS*, nº 10, 40, 1954.
C. E. Bresler, V. J. Priadilova et K. J. Chainman. *J. Phys. technique URSS*, 1954, **24**, 577.
(36) I. Auerbach. — *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 1526.
G. A. Bloch. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1953, **91**, 1107.
G. A. Bloch et L. Th. Tchouprova. — *Ibid.*, 1954, 99, 757.
Z. Tarassova, M. Kaplounov et B. Dogadkine. — *Ibid.*, 1954, **99**, 819.
S. E. Bresler, V. P. Kuchner et E. M. Saminsky. — *J. Physique technique URSS*, 1954, **24**, 2150.
(37) G. P. Mikloukhine, L. B. Sulima, T. A. Mastrioukova et M. I. Kabachnik. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1956, **106**, 848.
(38) A. W. Adamson et P. S. Magee. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1590.
R. R. Edwards, F. Nesbett et A. K. Solomon. — *Ibid.*, 1948, **70**, 1670.
(39) A. E. Brodsky, B. A. Heller et R. J. Shenfain. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1954, **95**, 273.
(40) L. F. Cavalieri, V. E. Blair et G. R. Brown. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1240.
(41) C. F. H. Allen a. C. V. Wilson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 611.
(42) K. Clusius et H. R. Weisser. — *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 400.
(43) W. C. Schumb, Ch. H. Satterfield et R. L. Wentworth. — *Hydrogen peroxyde*, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1955.
(44) F. Foerster. — *Elektrochemie nichtwasseriger Lösungen*, Leipzig, 1922.
O. Essin. — *Z. f. Elektrochem.*, 1928, **84**, 758; 1933, **39**, 891.
W. D. Bancroft. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1937, **71**, 195.
(45) S. Glasstone et A. Hickling. — *Electrolytic Oxidation and Reduction*, Chapman et Hall, lond., 1935. — *Chem. Reviews*, 1939, **25**, 407.
(46) M. Haïssinsky. — *J. de Chim. Physique*, 1947, **44** 17.
(47) E. R. S. Winter et H. V. A. Briscoe. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 496.
A. E. Cahill et H. Taube. — *Ibid.*, 1952, **74**, 2312.

P. Baertschi. — *Experientia*, 1951, **7**, 215.
M. Dole, D. F. P. Rudd, G. R. Muchow et C. Comte. — *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 961.
(48) A. N. Froumkine, R. I. Kaganovitch, M. A. Gerovitch et V. N. Vasiliev. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1955, **102**, 981.
(49) I. A. Kasarnovsky, N. P. Lipichine et B. M. Tikhomirov. — *J. de Chimie Phys. URSS*, 1956, **30**, 1429.
O. R. Forchheimer a. H. Taube. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3705; 1954, **76**, 2099.
(50) M. Haïssinsky. — *Discuss. Farad. Soc.*, 1947, nº 1, 254.
(51) I. M. Kolthoff a. I. K. Miller. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3055.
(52) C. A. Bunton et D. P. Llewellyn. — *Research*, 1952, **5**, 142.
(53) A. E. Brodsky, J. Th. Frantchouk et V. A. Lounenok-Bourmakine. — *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, 1957. **115**, 934.
(54) J. Th. Frantchouk et D. E. Brodsky, *Compt. rend. Acad. Sci. URSS*, sous presse.

N° 6. — ÉTUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DES AMINO-ACIDES DE LA FAMILLE DES LEUCINES PAR DIFFÉRENTES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES

III. — L.-Leucine. Méthodes conductrimétrique et polarographique.

par PIERRE BRETTON.

[*Ecole Nationale Supérieure de Chimie. Laboratoire de Chimie-Physique.*]

(*Manuscrit reçu le* 18.6.57.)

SOMMAIRE

L'étude conductimétrique et polarographique des complexes cuivriques de la *l*-leucine a permis de confirmer les résultats obtenus par la méthode des mesures combinées et celle des variations continues et de tirer les conclusions générales correspondantes.

A. — Conductimétrie.

Nous avons utilisé cette méthode sur un plan uniquement qualitatif, soit par titrage conductimétrique de mélanges *l*-leucine-sulfate de cuivre par la potasse, soit par titrage conductimétrique d'une solution de *l*-leucine par le sulfate de cuivre dans des zones de pH différentes, et les résultats concordent parfaitement.

1. *Appareillage et produits.*

Pour atténuer au maximum les phénomènes de polarisation aux électrodes, nous avons utilisé un courant alternatif de faible intensité donné par un oscillateur à lampes. Malgré cela, la cellule se comporte comme une résistance placée en série avec une capacité provenant du condensateur plan formé au voisinage des électrodes par l'accumulation des ions dus au passage du courant. Cette capacité est proportionnelle à la surface des électrodes et à la constante diélectrique de la couche de polarisation et inversement proportionnelle à l'épaisseur de cette dernière.

La précision de la mesure sera d'autant plus grande que l'impédance de la cellule sera plus voisine de sa résistance. Pour cela, nous avons utilisé un courant alternatif de fréquence relativement élevée (1 000 périodes par seconde) et des électrodes de grande surface en platine platiné; l'effet catalytique de ce dernier abaisse la concentration des ions dans la couche de polarisation, donc réduit l'épaisseur de cette couche tout en augmentant sa constante diélectrique.

L'oscillateur à lampes utilisé dans le montage expérimental a été construit au laboratoire, et donne un courant parfaitement sinusoïdal dont le taux d'harmoniques est inférieur à 0,1 %.

Nous avons employé pour détecter le minimum, soit des écouteurs téléphoniques de fréquence fondamentale voisine de 1 000 périodes, soit un microampèremètre, le courant venant de l'amplificateur à deux étages étant alors redressé par un dispositif à oxyde cuivreux, soit un voltmètre à lampes.

Le pont LEEDS et NORTHRUP est du type enroulé sur tambour, de 30 mètres de longueur; La boîte de résistance AOIP à 6 décades est constituée par des résistances étalonnées à 0,01 % près et permet de couvrir toute la gamme entre 0,1 et 100 000 ohms.

Le pont et la boîte sont aselfiques et sans capacité.

La cellule de mesure est en verre Pyrex peu soluble. Elle comporte des électrodes fixées de façon rigide l'une par rapport à l'autre et dont la position reste invariable par rapport aux parois du vase; les deux bras portant les électrodes sont aussi éloignés que possible l'un de l'autre afin d'éviter les courants de fuite.

Les mesures sont faites à température constante à 25° C ± 0,05, en thermostat à eau. En effet, si le thermostat à air ou à huile est nécessaire lorsque la résistance de la cellule est très grande, il n'en est pas de même ici où elle ne dépasse pas 800 ohms.

Les produits utilisés ont été purifiés avec le plus grand soin par recristallisations successives dans l'eau de conductibilité. Cette eau a été bidistillée dans un appareil en quartz. Sa conductibilité est de l'ordre de 10^{-6} ohm^{-1} cm^{-1}.

Toutes les mesures sont faites au voisinage du milieu du pont où le minimum s'observe mieux et

(*) Voir *Journal de Chimie Physique*

où l'erreur relative sur la lecture est la plus faible.

On a admis que pour des solutions diluées et pour un faible intervalle de concentrations, la conductibilité R de la solution variait linéairement avec la concentration. D'où la correction de dilution :

$$\frac{1}{R} \text{ corrigé} = \frac{1}{R} \text{ expérimental} \cdot \frac{N + n}{N}$$

N étant le volume initial de la solution et n celui du réactif ajouté.

On a en outre tenu compte de la présence des ions H^+ et OH^-.

2. *Résultats expérimentaux.*

a) *Titrage des mélanges de l-leucine et de sulfate de cuivre par la potasse.*

Nous avons préparé, à partir de solutions 0,02 M en sulfate de cuivre et en aminoacide, divers mélanges tels que le rapport q de la concentration initiale de la l-leucine à celle du cuivre soit successivement 0,5, 1 ou 2.

Chacun de ces mélanges est amené à un pH acide par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, puis titré par la potasse. Après chaque addition de base, la conductibilité et le pH de la solution sont mesurés.

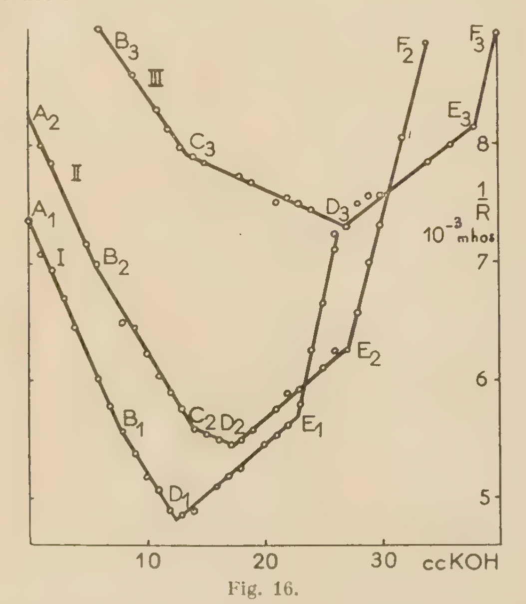


Fig. 16.

Les courbes de la figure 16 donnent les variations de la conductibilité de ces mélanges en fonction de la quantité de potasse ajoutée.

La courbe I ($q = 0{,}5$) montre que la conductibilité de la solution décroît rapidement avec la disparition des ions H^+ et la transformation de l'ion R^+ de l'aminoacide en ion $R^\pm$ depuis pH $= 2{,}10$ (point A_1) jusqu'à pH $= 3{,}30$ (point D_1) mais qu'à partir de pH $= 2{,}50$ (point B_1), un composé apparaît, puisque la diminution de la conductibilité est moins rapide qu'au début.

Puis, la conductibilité augmente jusqu'à pH $= 9{,}80$ (point E_1) en même temps que l'on observe l'apparition d'un précipité qui disparaît au début par agitation de la solution, mais qui persiste à partir de pH $= 5{,}40$.

Enfin, au delà de pH $= 9{,}80$, les ions hydroxyles en excès font croître encore plus rapidement la conductibilité.

La courbe II ($q = 1$) indique que la conductibilité de la solution décroît de pH $= 2{,}00$ (point A_2) jusqu'à pH $= 3{,}20$ (point D_2) ; mais cette diminution n'est pas uniforme : la portion de droite A_2B_2 obtenue de pH $= 2{,}00$ à pH $= 2{,}10$ a la même pente que la fraction A_1B_1 de la courbe I. De même la portion B_2C_2 qui va de pH $= 2{,}10$ à pH $= 2{,}65$ a son coefficient angulaire identique à celui de B_1D_1.

Par contre, la conductibilité diminue ensuite moins rapidement entre C_2 et D_2 (pH $= 3{,}20$) tandis qu'on observe la formation d'un précipité qui disparaît par agitation, et que la solution prend une coloration bleue.

Ensuite, la conductibilité croît, tandis que le précipité persiste à partir de pH $= 4{,}95$. Une nouvelle cassure vers pH $= 9$ signale l'apparition des ions hydroxyles en excès (portion E_2F_2).

La courbe III ($q = 2$) est analogue à la courbe II. La conductibilité décroît très vite d'abord, de pH $= 1{,}95$ à pH $= 2{,}00$ (droite A_3B_3 de même pente que A_1B_1 et A_2B_2) puis moins rapidement de pH $= 2{,}00$ à pH $= 2{,}30$ (droite B_3C_3 de pente identique à B_1C_1 et B_2C_2) et plus lentement encore jusqu'à pH $= 3{,}35$ tandis que la solution vire au bleu (droite C_3D_3 de pente identique à C_2D_2) la courbe se relève ensuite, alors que la précipitation est visible dès pH $= 4{,}45$ (droite D_3E_3, de même coefficient angulaire que D_2E_2 et D_1E_1). Au delà de pH $= 9{,}90$ (point E_3) apparaissent les ions hydroxyles en excès.

La figure 17 représente ces mêmes courbes après une translation qui fait coïncider en B les point B_1B_2 et B_3. L'identité des pentes des différentes portions AB, BC, CD, DE, EF des trois courbes apparaît ainsi plus clairement.

Étant donné que nous nous sommes placés dans les mêmes conditions expérimentales, on peut vraisemblablement admettre que si on trouve, dans les trois courbes, ces portions de droite de même coefficient angulaire, elles indiqueront la présence du même processus ionique dans les solutions :

Les portions AB des courbes correspondent à la disparition des ions H^+ et à la transformation des ions R^+ de la l-leucine en ions dipolaires suivant les

réactions :

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

et

$$R^+ + OH^- \rightleftharpoons R^\pm + H_2O$$

Le segment de droite $BD_1C_2C_3$ de la figure 17

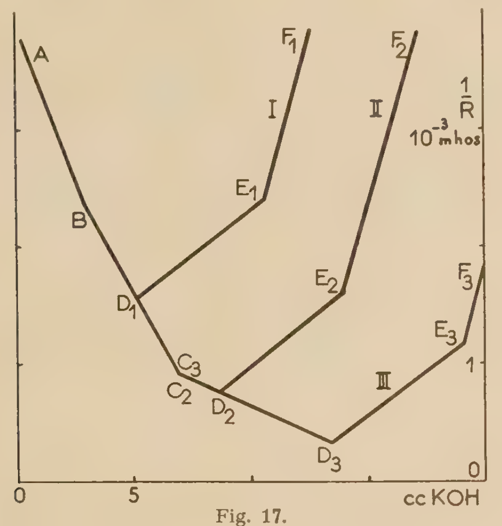


Fig. 17.

indique la formation d'un composé qui apparaît dans les trois mélanges à des pH d'autant plus faibles que le rapport q est plus grand (pH = 2,50 pour $q = 0{,}5$, pH = 2,10 pour $q = 1$ et pH = 2,00 pour $q = 2$).

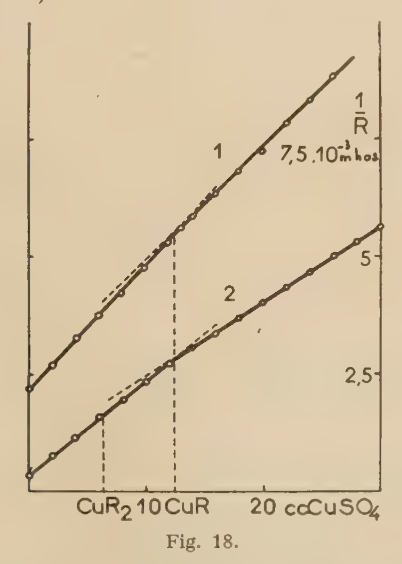


Fig. 18.

Le segment $C_2C_3D_2D_3$ indique qu'un deuxième composé prend naissance dans les solutions pour lesquelles q est supérieur à 0,5 : à pH = 2,65 quand $q = 1$ et à pH = 2,30 quand $q = 2$. L'absence de cette portion de droite dans la courbe I où la concentration relative en *l*-leucine est la plus faible semble indiquer que le deuxième composé se forme avec un nombre de groupements aminoacides plus grand que le premier.

Nous verrons ultérieurement comment on peut préciser la formule de ces deux composés par un autre titrage conductimétrique.

Les portions de droite DE correspondent toutes à des précipitations, mais il est difficile de préciser la nature du ou des précipités formés d'après les courbes.

Enfin, les portions de droite EF correspondent à l'apparition des ions hydroxyles en excès qui se manifestent lorsque tout le cuivre des solutions est précipité ou complexé.

b) *Titrage conductimétrique de la l-leucine par le sulfate de cuivre.*

Afin de déterminer la formule brute des deux composés mis en évidence par les courbes précédentes, nous avons effectué le titrage d'une solution de *l*-leucine 0,0033 M par le sulfate de cuivre 0,02 M en opérant dans des zones de pH différentes. Le pH de la solution varie en effet plus ou moins tout le long de la courbe de titrage :

de pH = 2,70 à pH = 2,10 pour la courbe 1
de pH = 4,05 à pH = 3,30 pour la courbe 2
de pH = 4,70 à pH = 3,50 pour la courbe 3
de pH = 11,10 à pH = 5,90 pour la courbe 4

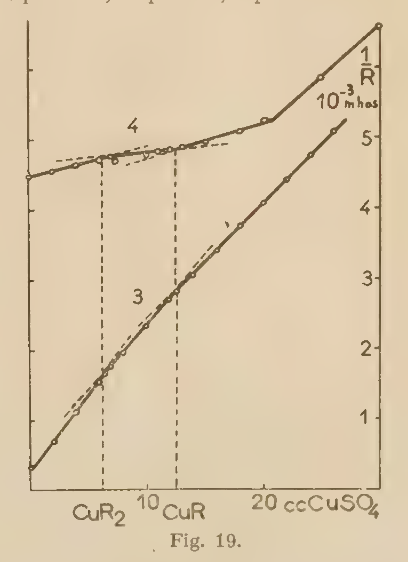


Fig. 19.

Les courbes correspondant à la variation de la conductibilité en fonction du nombre de centimètres cubes de sulfate de cuivre ajoutés, sont représentées par les figures 18 et 19.

On remarque que la conductibilité des solutions croît au cours des titrages d'une manière non uniforme et que les courbes accusent un, deux ou trois changements de pente.

L'un d'eux apparaît pour les quatre courbes lorsqu'on a versé 12,5 cm³ de sulfate de cuivre, c'est-à-dire pour une concentration moléculaire de cuivre égale à celle de la *l*-leucine. Il met en évidence le composé CuR.

Un autre changement de pente qui n'apparaît que dans les courbes 2, 3 et 4 pour lesquelles le pH est plus élevé, correspond à 6,25 cm³ de sulfate de cuivre c'est-à-dire une concentration moléculaire en cuivre moitié de celle de la *l*-leucine. Il met en lumière le composé CuR_2.

La troisième cassure, qui apparaît uniquement sur la courbe 4, est liée à la précipitation qui se produit dans cette solution.

3. *Discussion des résultats.*

Les deux formes de titrages utilisées concordent très bien puisque la première fait apparaître deux composés dont la deuxième précise les formules brutes CuR et CuR_2.

Ces résultats recoupent ceux obtenus précédemment (*) par la méthode des mesures combinées et celle des variations continues.

La méthode conductimétrique est un bon instrument de travail quand il s'agit de faire une étude qualitative. Malheureusement, elle fait intervenir tous les ions présents dans la solution : c'est un grave inconvénient qui empêche pratiquement d'opérer à force ionique élevée, car les variations relatives de conductibilité apportées par les réactions qui interviennent sont souvent minimes. De plus, la grande mobilité des ions H^+ et OH^- peut masquer les phénomènes à étudier et les corrections que l'on peut y apporter sont souvent illusoires.

B. — Polarographie.

1. *Introduction.*

La méthode polarographique peut être utilisée pour l'étude des ions complexes car le potentiel de demi-palier d'un ion métallique simple est généralement déplacé vers les valeurs plus négatives lorsqu'il y a formation de complexe. La variation de ce déplacement en fonction de la concentration de l'agent complexant permet souvent de déterminer la formule de dissociation du complexe.

Si un complexe se décharge de façon réversible à l'électrode à goutte, en présence d'un excès d'électrolyte de base, l'intensité i_d du courant de diffusion limite est donnée par l'équation d'Ilkovic (12) :

$$i_d = 605\, n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}\, C = knC \quad (48)$$

où D est le coefficient de diffusion de la substance en $cm^2 sec^{-1}$, m la vitesse du flux de mercure en milligrammes par seconde, t le temps de formation d'une goutte en secondes, n le nombre d'électrons intervenant dans la décharge et C la concentration du complexe.

L'équation générale de la vague polarographique est de forme analogue à celle d'un ion simple :

$$E = E1/2 - \frac{MRT}{\alpha n \mathcal{F}} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (49)$$

E représente le potentiel appliqué qui correspond à l'intensité i du courant, $E^{1/2}$ le potentiel de demi-palier de la vague, c'est-à-dire le potentiel de l'électrode lorsque :

$$i = \frac{i_d}{2} \quad (50)$$

α est le coefficient de réversibilité qui doit être peu différent de 1.

La réduction d'un complexe à l'électrode à goutte de mercure peut se faire de différentes façons, ainsi que l'ont montré Kolthoff et Lingane (13).

a) *Réduction d'un complexe à l'état d'amalgame métallique.*

Si nous supposons que dans une solution contenant un excès d'ions complexants R^- par rapport au complexe CuR^+, par exemple, ce dernier est réduit de manière rapide et réversible à l'électrode à goutte de mercure suivant la réaction :

$$CuR^+ + Hg + 2e \rightleftharpoons Cu(Hg) + R^- \quad (51)$$

Le potentiel de demi-palier correspondant est donné par :

$$E1/2 = E_a^0 + \frac{MRT}{2\mathcal{F}} \log \frac{a_{Hg} . k_a . K . f_{CuR^+}}{f_a . k_{CuR^+}} - \frac{MRT}{2\mathcal{F}} \log(R^-) f_{R^-} \quad (52)$$

où E_a^0 est le potentiel normal de l'amalgame formé, f_a, f_{CuR^+}, et f_{R^-} les coefficients d'activité de l'amalgame, du complexe, et des ions R^-, a_{Hg} l'activité du mercure dans l'amalgame, k_a et k_{CuR^+} les constantes explicitées par l'équation d'Ilkoviv et relatives à l'amalgame et au complexe, (R^-) la concentration des ions complexants et K la constante de stabilité du complexe.

(*) Voir *Journal de Chimie Physique.*

En comparant l'équation (52) avec celle exprimant le potentiel de demi-palier correspondant à la décharge réversible du cuivre :

$$E'1/2 = E_a{}^0 + \frac{MRT}{2\mathcal{F}} \log \frac{a_{Hg} . k_a . f_{Cu^{++}}}{f_a . k_{Cu^{++}}} \qquad (53)$$

On voit qu'en première approximation, l'introduction d'ions complexants déplace simplement la vague polarographique du cuivre; pour un agent complexant donné, ce déplacement est fonction de l'activité des ions complexants.

Dans le cas présent :

$$\Delta E1/2 = E1/2 - E'1/2 \simeq \frac{MRT}{2\mathcal{F}} \log K - \frac{MRT}{2\mathcal{F}} \log [R^-]$$

b) *Réduction d'un complexe d'un état d'oxydation à un autre.*

Si nous supposons que le complexe CuR^+ est réduit à l'électrode à goutte suivant :

$$CuR^+ + e \rightleftharpoons CuR \qquad (54)$$

le potentiel de demi-palier sera donné par l'expression :

$$E1/2 = E^0 - \frac{MRT}{\mathcal{F}} \log \frac{k_{CuR^+}}{k_{CuR}} \qquad (55)$$

où E^0 représente le potentiel normal de la réaction (54) et k_{CuR+} et k_{CuR} les constantes de l'équation d'Ilkovic relatives au complexe et à son produit de réduction. Dans ce cas, le potentiel de demi-palier est indépendant de la concentration en agent complexant.

c) *Réduction d'un complexe à un autre de formule différente.*

Si nous supposons que le complexe CuR_2 est réduit à l'électrode à goutte suivant la réaction :

$$CuR_2 + e \rightleftharpoons CuR + R^- \qquad (56)$$

le calcul du potentiel de demi-palier donne :

$$E1/2 = E^0 - \frac{MRT}{\mathcal{F}} \log \frac{k_{CuR_2}}{k_{CuR}} - \frac{MRT}{\mathcal{F}} \log (R^-) \qquad (57)$$

Le potentiel de demi-palier varie avec la concentration en agent complexant.

Les considérations précédentes supposent que la dissociation du complexe est suffisamment rapide pour que les ions du métal, de l'agent complexant et du complexe soient toujours en équilibre au voisinage de l'électrode.

Mais si le complexe n'a pas le temps de se dissocier au voisinage de l'électrode, il n'y a plus équilibre. Le métal et le complexe se comportent alors comme deux substances indépendantes. On observe alors l'apparition d'une deuxième vague, tandis que la première diminue [14]. La hauteur i_1 de la première vague est proportionnelle à la concentration des ions métalliques, et celle i_2 de la deuxième à la concentration du complexe. Pour une solution déterminée, i_1/i_2 est constant quel que soit le flux du mercure.

Si le complexe se dissocie trop lentement pour être en équilibre avec les ions du métal et de l'agent complexant, et cependant trop rapidement pour ne pas libérer une partie des ions métalliques, les courbes ont même allure, mais le rapport i_1/i_2 varie en fonction du temps de chute de la goutte. L'intensité du courant du premier palier peut être considérée comme la somme des courants i' et i'' provenant de la réduction des ions métalliques venant de la solution et de ceux venant de la dissociation du complexe.

Si on admet cependant que la vitesse de diffusion du complexe est grande par rapport à sa vitesse de dissociation, sa concentration est la même au voisinage de l'électrode et au cœur de la solution. La « vague cinétique » i'' est donc proportionnelle à la concentration du complexe [15] mais pratiquement on ne peut mesurer que la somme $i_1 = i' + i''$.

2. *Appareillage.*

Nous avons utilisé le polarographe » Radiometer » type PO 3 à enregisterment automatique. Le courant condensateur provenant de la quantité d'électricité transportée pendant la charge des gouttes de mercure peut être éliminé par un dispositif assurant une compensation proportionnelle à la tension appliquée.

Le galvanomètre peut être amorti de manière à n'indiquer que la valeur moyenne du courant d'électrolyse sous forme d'une courbe à petite oscillations. On peut faire varier sa sensibilité S de manière discontinue de 1 à 10 000.

Les maxima des courbes ont été éliminés par addition de rouge de méthyle, et l'oxygène dissous a été enlevé par barbottage de 20 à 30 mn d'azote spécial R purifié sur colonne d'hydrosulfite.

Une électrode à calomel de grande surface à chlorure de potassium saturé a été utilisée comme électrode de référence impolarisable. Les valeurs des potentiels de demi-palier seront donc donnés par rapport à elle ($E_c = 0{,}2458$ volt à 25° C).

Les pH des solutions sont mesurés et ajustés à l'aide d'un pH mètre » Radiometer » type 22 dont la sensibilité est de 0,05 unité pH.

3. *Résultats expérimentaux.*

Une étude préalable sur les solutions de base :

— sulfate de potassium 0,5 M.

— *l*-leucine dans le sulfate de potassium 0,5 M.

a permis de préciser qu'elles ne présentent pas de vague entre 0 et — 1,5 *v.* quel que soit le pH.

— les solutions de sulfate de cuivre dans le sulfate de potassium présentent une vague dont le potentiel de demi-palier reste fixé quel que soit le pH à — 0,036 volt. Le coefficient de réversibilité α est de l'ordre de 0,75. La constante $K_{Cu^{++}}$ de l'équation (48) a été trouvée égale à :

$$k_{Cu^{++}} = (3{,}15 \pm 0{,}06) . 10^{-3} \qquad (58)$$

a) *Etude à* pH *constant.*

Cette étude a été faite d'abord dans le domaine d'existence du complexe CuR^+, c'est-à-dire à des pH de l'ordre de 5.

Etude avec des concentrations en cuivre variables. — Nous avons préparé des solutions de deux types contenant respectivement :

I | x cc de $CuSO_4$ 0,01 M dans K_2SO_4 0,5 M
| (120 — x) cc de K_2SO_4 0,5 M

II | x cc de $CuSO_4$ 0,01 M dans K_2SO_4 0,5 M
| (60 — x) cc de *l*-leucine 0,01 M dans K_2SO_4 0,5 M
| 60 cc de K_2SO_4 0,5 M

En faisant varier x de 0 à 60, nous avons obtenu des séries de mélanges à concentration variable en cuivre, et nous avons enregistré leurs courbes polarographiques.

La figure 20 représente, à titre d'exemple, le polarogramme obtenu à pH = 4,95 avec les solutions I

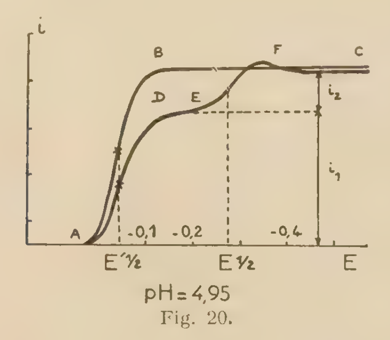


Fig. 20.

et II pour $x = 30$, c'est-à-dire pour une concentration en cuivre de $25 . 10^{-4}$ M.

La vague ABC correspond à la solution I qui ne contient pas de *l*-leucine. L'ion cuivre se décharge en une seule vague mettant en jeu 2 électrons. Par contre, le polarogramme obtenu avec la solution II dans lesquelles les ions cuivriques sont en présence de *l*-leucine, montre deux vagues ADE et EFC. Ces deux vagues, que nous avons observées pour toutes les valeurs de x avec les solutions II, contenant le cuivre et l'aminoacide, ont les caractéristiques suivantes :

Le potentiel de demi-palier $E'^1/^2$ de la première ADE se confond sensiblement avec celui de l'ion cuivrique seul, c'est-à-dire — 0,04 volt ; celui de la seconde vague DEF est constant, et plus électronégatif :

$$E1/2 = -0{,}275 \text{ volt}$$

Cette vague ,qui n'existe pas lorsqu'il n'y a pas de *l*-leucine dans la solution, paraît donc produite par la réduction du complexe à un autre état d'oxydation. L'étude de la droite

$$E = f\left(\log \frac{i}{i_d - i}\right)$$

montre que cette décharge est réversible et met en jeu un seul électron. Elle semble donc correspondre à la réaction (54).

De plus, si on calcule, d'après la constante $k_{Cu^{++}}$ déterminée précédemment, (équation (58)), la constante k_{CuR^+}, on obtient :

$$k_{CuR^+} = (2{,}95 \pm 0{,}05) . 10^{-3}.$$

En utilisant cette valeur, on constate que le courant de diffusion i_2 est bien proportionnel à la concentration du complexe déterminée électrométriquement dans les mêmes conditions expérimentales.

La deuxième vague du polarogramme correspond donc bien à la décharge du complexe CuR^+ avec mise en jeu d'un électron.

Par contre, la première vague est plus difficile à interpréter, car sa hauteur n'est proportionnelle ni à celle du cuivre total, ni à celle du complexe formé.

Cependant, si on calcule, à partir de la valeur de $k_{Cu^{++}}$, la quantité k'_{CuR^+} telle que :

$$k'_{CuR^+} = \frac{i_1 - 2k_{Cu}(Cu^{++})}{(CuR^+)} \qquad (59)$$

on trouve une valeur constante, ce qui montre que :

$$i_1 = 2k_{Cu}(Cu^{++}) + k'_{CuR^+}(CuR^+) \qquad (60)$$

avec :

$$k'_{CuR^+} = (2{,}90 \pm 0{,}3) . 10^{-3} \qquad (61)$$

Les relations (59) et (61) montrent que cette première vague correspond à la décharge des ions cuivriques qui viennent en partie de la solution et en partie de la dissociation incomplète du complexe. Il y a superposition d'une vague cinétique à la vague provenant de la décharge des ions cuivriques non complexés.

La présence d'une vague cinétique venant du complexe CuR^+ indique que ce dernier se dissocie trop lentement pour être en équilibre avec les ions Cu^{++} du métal et R^- de la *l*-leucine, mais assez rapidement cependant pour libérer une partie des ions métalliques.

Etude avec des concentrations en cuivre constantes. — Chaque solution contient une quantité totale constante d'ions cuivriques :

$$(Cu^{++})_t = 4,8.10^{-4}\,M$$

et des quantités variables de *l*-leucine. La solution de base est constituée par du sulfate de potassium 0,1 N. La figure 21 montre la faisceau des courbes obtenues, qui sont analogues à celles de la série précédente.

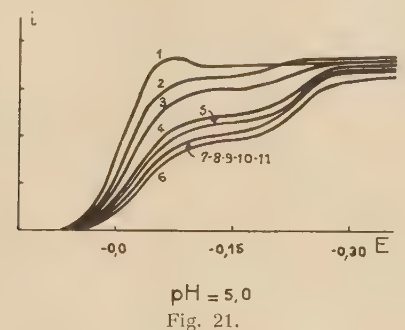


Fig. 21.

En se basant sur les résultats obtenus lors de l'étude polarographique de solutions à teneur en cuivre variable, il est possible de calculer les concentrations en complexe formé, en cuivre libre, et d'en tirer la constante apparente de dissociation du complexe CuR^+ .

On ne peut toutefois utiliser ni les mélanges pour lesquels l'excès de *l*-leucine est faible par rapport aux ions cuivriques, car on s'éloigne des hypothèses faites pour établir les équations (52), (55) et (57), ni ceux pour lesquels cet excès est trop important, car le composé CuR_2 se forme, et le calcul de la constante k_1' de stabilité du complexe CuR^+ n'est plus exact.

Pour 4 mélanges intermédiaires, nous avons trouvé :

$pk_1' = 7,78 \pm 0,06$ pour une force ionique $\mu = 0,4$ M

b) *Etude à* pH *variable et concentrations totales en cuivre et l-leucine constantes.*

On a tracé les polarogrammes de solutions pour lesquelles les concentrations totales en cuivre et en *l*-leucine sont respectivement 5.10^{-4} M et 60.10^{-4} La solution de base est du sulfate de potassium 0,5 N.

La figure 22 montre le réseau de courbes obtenu à différents pH. Les courbes 1 à 5 sont semblables à celle du sulfate de cuivre seul (pH $<$ 4,45). La courbe 6 (pH=5,00) est analogue à celles étudiées précédemment. Au delà, pour les courbes 7 à 9 (pH=5,50, 5,60 et 8,70) on observe dans les solutions une précipitation qui s'accentue et qui se traduit par une diminution progressive de la hauteur totale des deux vagues.

Pour des pH voisins de 12, cette précipitation rétrograde et la solution redevient limpide (courbes 14 et 15) mais la décharge n'est plus réversible.

On peut calculer de la même façon que précédemment pour le seul mélange 6 à pH = 5,00, la constante k_1' de stabilité du complexe CuR^+. On obtient :

$pk_1' = 7,77$ pour une force ionique $\mu = 1,50$ M.

Pour les mélanges 7 à 9, on remarque que la hauteur du deuxième palier est supérieure à celle du premier. Mais on peut supposer qu'une vague ciné-

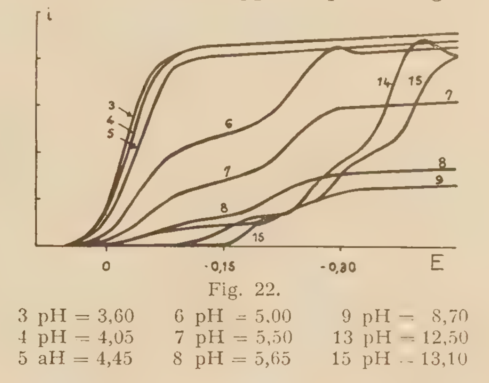


Fig. 22.

3 pH = 3,60 — 6 pH = 5,00 — 9 pH = 8,70
4 pH = 4,05 — 7 pH = 5,50 — 13 pH = 12,50
5 aH = 4,45 — 8 pH = 5,65 — 15 pH = 13,10

tique due au complexe CuR_2 vient se superposer à la décharge du composé CuR^+. On aurait

$$i_1 = k_{Cu}(Cu^{++}) + k_{CuR^+}.(CuR^+) \qquad (62)$$

$$i_2 = k_{CuR^+}(CuR^+) + k_{CuR_2}.(CuR_2) \qquad (63)$$

Si les coefficients de diffusion sont du même ordre de grandeur, trois possibilités se présentent :

si $(CuR_2) < (Cu^{++})$ on a : $i_1 > i_2$
$(CuR_2) = (Cu^{++})$ on a : $i_1 = i_2$
$(CuR_2) > (Cu^{++})$ on a : $i_1 < i_2$

L'hypothèse d'une deuxième vague cinétique permet donc de rendre compte des variations relatives de i_1 et i_2; le rapport i_1/i_2 tend vers zéro au fur et à mesure que le pH augmente puisque seul CuR_2 existe aux pH élevés. Mais on n'a pas pu étudier la variation du potentiel de demi-palier du complexe CuR_2 avec la concentration de *l*-leucine, car la décharge n'est plus réversible au delà de pH $\doteq$ 12.

4. *Discussion des résultats.*

L'étude polarographique a été faite dans des conditions aussi proches que possible de celles utilisées dans les méthodes précédentes, ce qui n'est pas toujours compatible avec les hypothèses faites pour établir les équations polarographiques dans le cas de la réduction des complexes à l'électrode à goutte.

Nous avons pu cependant mettre en évidence avec netteté le complexe CuR^+ et calculer sa constante apparente de stabilité dont la valeur est en accord avec les précédentes déterminations.

Le complexe CuR_2, par contre, se décharge par un processus non réversible dans les conditions expérimentales utilisées, et son étude est rendue difficile par les précipitations qui apparaissent, et viennent enlever toute précision aux courbes polarographiques

C. — Conclusions générales de l'étude des complexes cuivriques de la L-Leucine.

Les résultats obtenus lors de l'étude des complexes cuivriques de la *l*-leucine, tant par la méthode des mesures combinées que par celle des variations continues, la conductimétrie et la polarographie, sont absolument concordants.

Au point de vue qualitatif, ils conduisent tous à admettre la formation de deux composés CuR^+ et CuR_2, un ion cuivrique pouvant être lié soit à un, soit à deux ions négatifs de l'aminoacide :

$$Cu^{++} + R^- \rightleftharpoons CuR^+$$
$$Cu^{++} + 2R^- \rightleftharpoons CuR_2$$

R^- représentant l'ion négatif

$$H_2N - CH - COO^-$$
$$|$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$CH_3 \diagup CH \diagdown CH_3$$

Au point de vue quantitatif, il est intéressant de comparer entre elles les valeurs des constantes de stabilité des complexes mis en évidence. Nous avons déterminé, chaque fois que cela était possible, les constantes apparentes de stabilité :

$$k_1' = \frac{(Cu^{++})(R^-)}{(CuR^+)} \quad \text{et} \quad k_2' = \frac{(Cu^{++})(R^-)^2}{(CuR_2)}$$

Les écarts très notables que nous avons constatés sont vraisemblablement dus au fait que les mesures ont été effectuées à des forces ioniques très différentes. Seules, les constantes vraies des complexes :

$$K_1 = \frac{[Cu^{++}][R^-]}{[CuR^+]} = k_1' \cdot \frac{f_{Cu^{++}} \cdot f_{R^-}}{f_{CuR^+}}$$
$$K_2 = \frac{[Cu^{++}][R^-]^2}{[CuR_2]} = k_2' \cdot \frac{f_{Cu^{++}} \cdot f^2_{R^-}}{f_{CuR_2}}$$

sont invariables quelle que soit la force ionique des solutions.

On peut toutefois obtenir des valeurs approchées de ces constantes en admettant d'une part que le coefficient d'activité de l'ion cuivrique est le même dans les solutions étudiées que dans des solutions de sel de cuivre d'anion identique et de même force ionique, d'autre part que les coefficients d'activité des deux ions de même charge et de structure analogue CuR^+ et R^- sont sensiblement égaux, enfin que le coefficient d'activité du complexe CuR_2 non chargé est peu différent de l'unité. Dans ces conditions :

$$pK_1 = pk_1' - \log f_{Cu^{++}}$$
$$pK_2 = pk_2' - \log f_{Cu^{++}} - 2 \log f_{R^-}.$$

Nous avons calculé $\log f_{R^-}$ en utilisant la méthode employée par J. Curchod [20] dans l'étude des complexes de l'α-alanine.

TABLEAU X

Méthode	μ	$\log f_{Cu^{++}}$	$\log f_{R^-}$	pk'_1	pK_1 vrai	pk'_2	pK_2 vrai
Mesures combinées	0,10 M	— 0,37	— 0,12	8,11	8,48	15,84	16,45
Polarographie	0,40 M	— 0,62	— 0,18	7,78	8,40	—	
	1,50 M	— 0,85	— 0,25	7,77	8,62	—	
Electrométrie	3 M	— 0,98	— 0,29	7,55	8,53	15,00	16,56
Spectrophotométrie	3 M	— 0,98	— 0,29	—	—	14,97	16,53
					8,51 ± 0,06		16,51 ± 0,05

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau X.

Ils sont suffisamment concordants,

$$pK_1 \text{ vrai} = 8,51 \pm 0,06$$
$$pK_2 \text{ vrai} = 16,51 \pm 0,05$$

pour justifier les hypothèses faites. On peut noter d'ailleurs que les valeurs de pk_1' données pour les forces ioniques $\mu = 0,1$ M et 3 M encadrent parfaitement la valeur de cette constante donnée par Maley [16] ($pk_1 = 7,89$).

***

La Bibliographie paraîtra dans un prochain article.

N° 7. — ÉTUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DES AMINO-ACIDES DE LA FAMILLE DES LEUCINES PAR DIFFÉRENTES MÉTHODES PHYSICO-CHIMIQUES

IV. — Application de la méthode des mesures combinées à l'étude des complexes de la D-Isoleucine et de la Dl-Norleucine.

par Pierre BRETTON.

(*Ecole Nationale Supérieure de Chimie. Laboratoire de Chimie-Physique.*)

(*Manuscrit reçu le* 18.6.57.)

SOMMAIRE

La méthode des mesures combinées appliquée aux complexes cuivriques de la *d*-isoleucine et de la *dl*-norleucine a permis de mettre en évidence des composés de forme CuR^+, CuR_2 et CuROH. Leurs constantes de stabilité sont données ainsi que leurs domaines d'existence respectifs.

A. — D-Isoleucine.

La méthode des mesures combinées ayant fait ses preuves lors de l'étude de la *l*-leucine, et ayant été corroborée par d'autres méthodes (*), la présente étude a été faite de la même manière et en prenant les mêmes précautions.

L'utilisation de l'acide sulfurique entraînant la complication des calculs du fait de l'intervention de l'équilibre entre les ions sulfate et bisulfate, nous avons employé l'acide nitrique et le nitrate cuivrique.

Nous avons effectué deux séries de mesures, l'une en solution diluée, l'autre en solution plus concentrée. La concentration du cuivre dans la solution mère a été vérifiée par dosage électrolytique.

Première série.

Les titrages ont été effectués en utilisant des solutions mères diluées (*d*-isoleucine 0,02 M et nitrate cuivrique 0,02 M, toutes deux dans l'acide nitrique 0,1674 N) .Des mélanges de ces solutions, dans lesquels le rapport *q* de la concentration totale de la *d*-isoleucine à celle du cuivre varie de 0,5 à 4, ont été titrés par une solution de potasse 0,3900 N.

1. *Courbes de titrage des mélanges.*

Les figures 23 et 26 montrent les courbes de titrage obtenues. Les courbes I représentent les volumes calculés n_{I} de potasse nécessaire pour amener les solutions à un pH déterminé en supposant qu'il ne se forme aucun complexe et que l'hydroxyde de cuivre ne précipite pas. Les courbes II et III représentent respectivement les variations expérimentales du pH et de la différence $E_{I} - E_{II}$ des forces électromotrices en fonction du volume n_{II} de potasse ajoutée.

a) *Mélange* $q = 0,5$ (fig. 23). — La solution initiale, vers pH = 1,35, est presque incolore.



Fig. 23.

A partir de pH = 3,00, la coloration bleu-vert s'accentue jusqu'à pH = 5,80. Dans cette zone AB, les courbes I et II s'écartent, et les ordonnées de la

(*) Voir *Journal de Chimie Physique*.

courbe III augmentent. Il y a donc disparition des ions cuivriques par complexion.

Au delà, l'hydroxyde de cuivre précipite seul (zone BC).

b) *Mélange* $q = 1$ (fig. 24). — La coloration bleu-vert de la solution initiale s'accentue de pH = 2,80 à pH = 3,60 puis la solution devient nettement plus bleue vers pH = 4,30. Cette transformation n'est pas mise en évidence sur les courbes II et III (zone AB). Le passage d'un complexe à l'autre est progressif comme on pouvait s'y attendre.

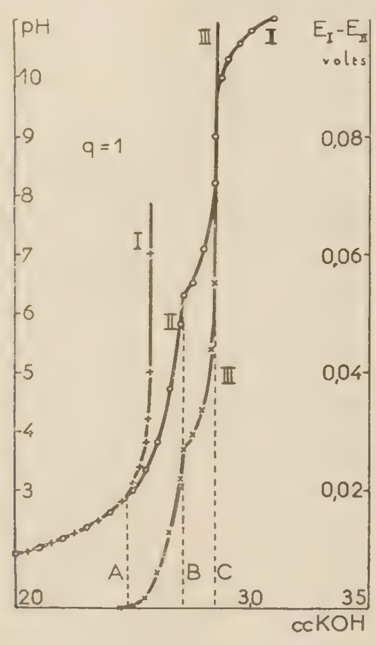


Fig. 24.

A pH = 6,50, la précipitation de l'hydroxyde cuivrique commence, marquée sur les courbes II et III par une cassure très nette.

c) *Mélange* $q = 2$ (fig. 25). — La solution reste limpide tout au long du titrage. Presqu'incolore jusqu'à pH = 2,70, elle devient bleu-vert de plus en plus intense jusqu'à pH = 3,20, puis vire au bleu franc. Les courbes II et III ne présentent aucune cassure dans la zone AB.

Les résultats des mesures de force électromotrices faites au-delà de pH = 8,0 sont donnés avec réserves : l'amalgame de cuivre se ternit et s'oxyde et la concentration calculée des ions cuivriques de la solution ne doit être considérée que comme un ordre de grandeur.

d) *Mélange* $q = 3$. — Ce titrage a été effectué uniquement pour vérifier la présence d'ions R^- non complexés en fin d'expérience.

e) *Mélange* $q = 4$ (fig. 26). — Ce titrage se fait sans aucune précipitation. Incolore jusqu'à pH = 2,50

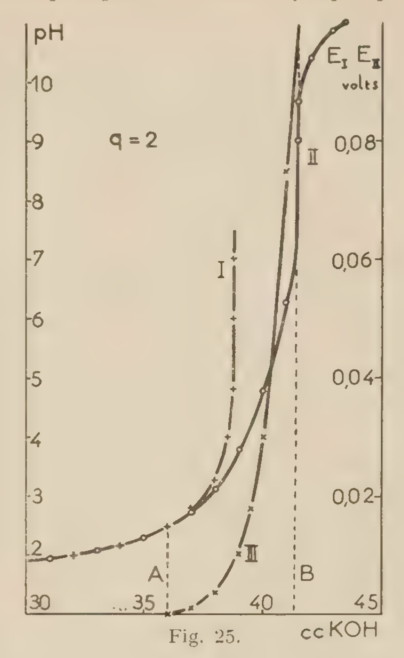


Fig. 25.

la solution devient bleu-vert, puis nettement bleue vers pH = 3,75. Les courbes II et III dans la zone AB sont analogues à celles du mélange $q = 2$.

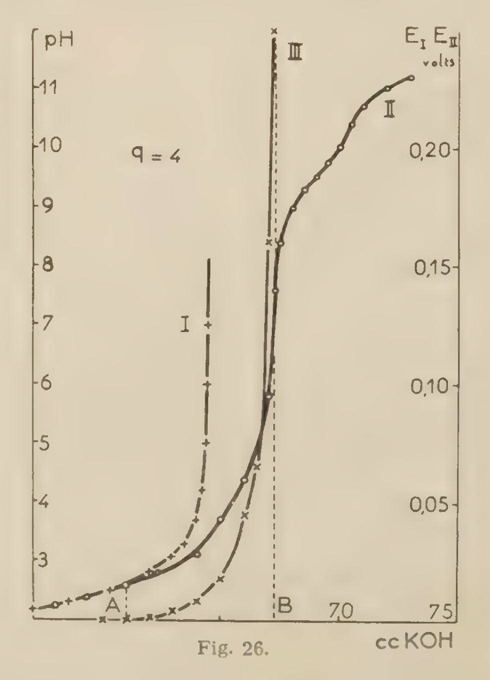


Fig. 26.

Au-delà, comme pour le mélange $q = 3$, la courbe II

indique que l'on titre la deuxième acidité de l'amino-acide.

Étant donné d'autre part les précipitations d'hydroxyde de cuivre dans les mélanges $q = 0,5$ et $q = 1$, il est vraisemblable que les complexes CuR_m seront tels que :

$$1 \quad m < 3.$$

En définitive, on voit que la différence principale entre les titrages des mélanges cuivre-*l*-leucine et cuivre-*d*-isoleucine dans le même domaine de concentration, est l'absence du précipité bleu pâle d'hydroxyde CuROH. Nous verrons utltérieurement que l'apparition de ce dernier est en relation avec la solubilité de l'aminoacide.

2. *Formules et zones d'existence des complexes.*

Nous avons calculé les quantités : 2A — B(1 + 2D), A — B(1 + 2D), A — B(D — E), A — 2B (1 + 2D), A — B(1 + 3D — E) et A — 2B(D — E) dont les significations respectives ont été données par les relations (17) à (22) (*) et tracé les courbes correspondantes en fonction du pH.

a) *Mélange* $q = 0,5$ (fig. 27). — Nous avons vu précédemment qu'un tel faisceau permet de conclure

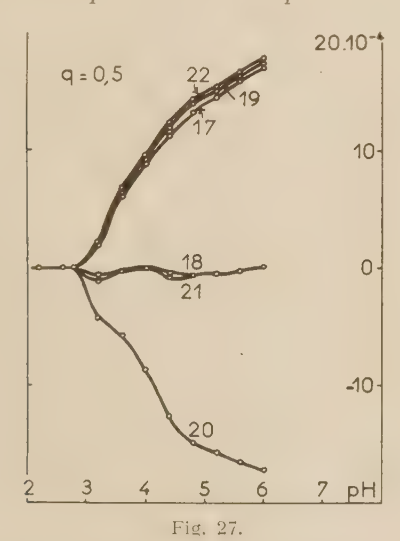


Fig. 27.

à la présence du complexe CuR^+ seul en quantité appréciable.

b) *Mélange* $q = 1$ (fig. 28). — Jusqu'à pH = 4,50, les courbes sont analogues aux précédentes. Au delà, la courbe 18 dont les ordonnées deviennent positives et la courbe 20 qui voit les siennes diminuer en valeur absolue, montrent que le composé CuR_2 se forme aux dépens du complexe CuR^+.

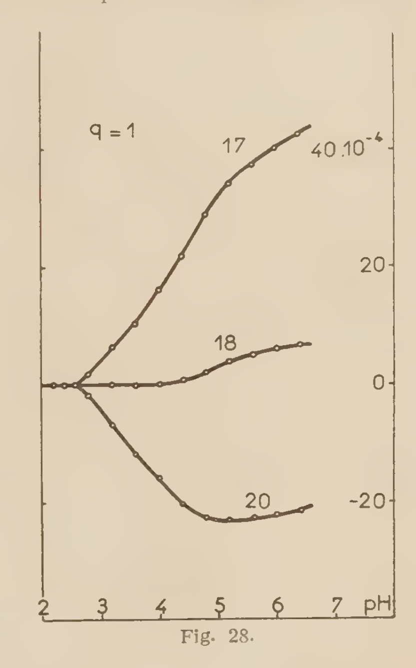


Fig. 28.

c) *Mélanges* $q = 2$ *et* $q = 4$ (fig. 29). — Ces deux mélanges donnent deux faisceaux tout-à-fait semblables, analogues à ceux de la figure 1. (*).

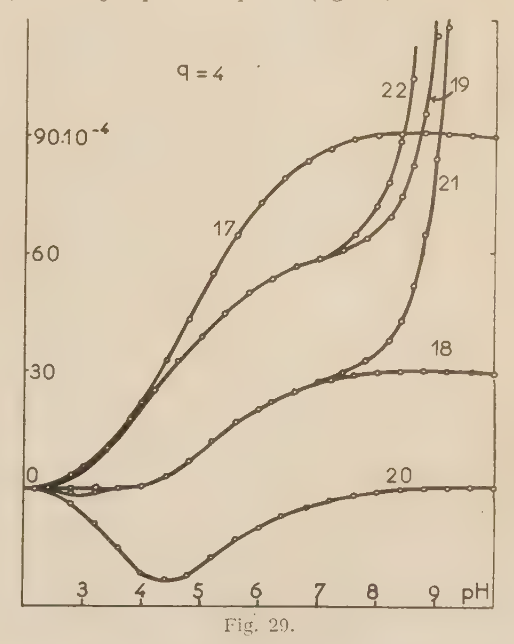


Fig. 29.

(*) Voir *Journal de Chimie Physique* 1957, p. 830.

(*) Voir *Journal de Chimie Physique* 1957, p. 830.

La courbe 20 montre que la concentration du complexe CuR^+, nulle à pH = 3,20, passe par un maximum pour pH = 4,40, puis devient négligeable au delà de pH = 8,80 tandis que celle du composé CuR_2 (courbe 18), qui n'apparaît en quantité notable dans la solution qu'au delà de pH = 4,00, augmente ensuite pour atteindre une limite vers pH = 8,80. Si cette concentration diminue légèrement au delà, c'est à cause de l'augmentation de volume de la solution.

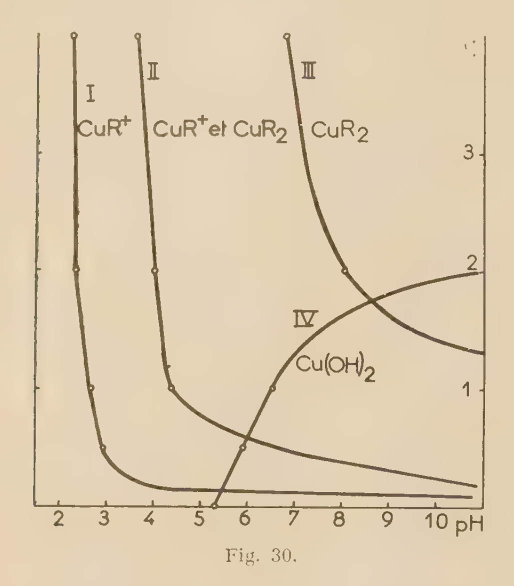


Fig. 30.

Les courbes 19, 21 et 22 ne tendent pas vers une limite, car au delà de pH = 8, le terme E croît rapidement et n'est plus négligeable.

A partir de ces résultats, nous avons représenté sur la figure 30, en fonction du pH et de q, les zones d'existence des différents composés susceptibles de se former.

3. *Détermination de* (R^-) *et constantes d'équilibre des complexes.*

Puisque les mélanges ne contiennent au maximum que CuR^+ et CuR_2, on peut calculer la concentration (R^-) des ions négatifs non complexés de l'amino-acide d'après la relation :

$$(R^-)_{II} = \frac{b_{II} - z}{1 + 2D} \quad (23)$$

La concentration des ions cuivriques étant connue à partir des mesures électrométriques, le calcul des constantes de stabilité peut être conduit de trois manières différentes :

a) *Présence de* CuR^+ *seul et calcul de* k_1' *à partir de* B. — La quantité B représente dans le mélange $q = 0,5$ la concentration de CuR^+. Le calcul de la constante est immédiat (tableau X) et donne

$$pk_1' = 8,39 \pm 0,05 \quad \text{sur 20 pH différents}$$

b) *Présence de* CuR^+ *et* CuR_2 *et calcul direct des constantes.* — La concentration des complexes CuR^+ et CuR_2 dans le mélange $q = 2$ est obtenue à partir des courbes de la figure 35 et le calcul des constantes est immédiat. Le tableau XI montre que CuR^+ se forme tout d'abord, puis CuR_2 apparaît. On obtient :

$pk_1' = 8,45 \pm 0,05$ pour 22 valeurs différentes du pH
$pk_2' = 15,53 \pm 0,03$ pour 14 valeurs différentes du pH

c) *Coexistence de* CuR^+ *et* CuR_2 *et calcul graphique des constantes.* — Dans le mélange $q = 4$, on a calculé

TABLEAU X

Mélange $q = 0,5$; $\mu = 0,12$ M
$a = 167.10^{-4}$ M ; $a' = 334,8$ — ; $t° = 25°$ C ; K_1 4,79.10^{-8}
$b = 20.10^{-4}$ M ; $d = 40$ — ; $y = 0,3900$ N ; $K_2 = 1,76.10^{-10}$

pH	n_{II} cm³	$(Cu^{++})_{II}$	B = (CuR^+)	$(R^-)_{II}$	pk_1'
2,70	18,25	35,66.10^{-4} M	0, 00.10^{-4} M	1,11.10^{-10} M	—
2,80	18,45	35,11 —	0,50 —	1,46 —	7,99
2,90	18,65	34,11 —	1,15 —	1,88 —	8,25
3,00	18,77	33,63 —	1,90 —	2,39 —	8,37
3,20	19,00	32,22 —	3,25 —	3,69 —	8,44
3,40	19,16	30,75 —	4,70 —	5,17 —	8,47
3,60	19,30	29,22 —	6,10 —	7,55 —	8,44
3,80	19,41	27,78 —	7,55 —	10,62 —	8,41
4,00	19,50	26,10 —	9,35 —	14,59 —	4,40
4,20	19,58	24,14 —	11,25 —	19,32 —	8,38
4,40	19,65	22,68 —	12,82 —	25,05 —	8,35
4,60	19,70	21,47 —	13,95 —	32,20 —	8,30

TABLEAU XI

Mélange $q = 2$ $\mu = 0{,}19$ M — $a = 669{,}6.10^{-4}$ M, $a' = 334{,}8$ —, $t° = 25$ °C, $K_1 = 4{,}79.10^{-3}$ — $b = 80.10^{-4}$ M, $d = 40$ —, $y = 0{,}3900$ M, $K_2 = 1{,}76.10^{-10}$

pH	n_{II} cm³	$(Cu^{++})_{II}$	$(R^-)_{II}$	$(CuR^+).10^{-4}$ M	$(CuR_2.)10^{-4}$ M	pk'_1	pk'_2
2,80	37,18	29,39.10⁻⁴ M	51,25.10⁻¹¹ M	2,67	0,00	8,25	—
3,00	37,72	27,07 —	85,96 —	4,89	—	8,32	—
3,20	38,17	24,18 —	13,82.10⁻¹⁰ M	7,71	—	8,36	—
3,40	38,50	21,01 —	21,57 —	10,82	—	8,38	—
3,60	38,77	17,83 —	33,06 —	13,95	—	8,38	—
3,80	39,03	14,33 —	49,50 —	17,41	—	8,39	—
4,00	39,29	10,17 —	71,82 —	21,33	0,20	8,46	
4,20	39,52	7,38 —	10,36.10⁻⁹ M	22,86	1,42	8,48	—
4,40	39,73	5,15 —	14,75 —	23,33	3,14	8,49	15,45
4,60	39,92	3,49 —	20,87 —	22,94	5,16	8,49	15,53
4,80	40,08	2,42 —	29,56 —	21,87	7,27	8,48	15,54
5,00	40,25	1,62 —	40,92 —	20,07	9,85	8,48	15,56
5,20	40,40	1,12 —	56,83 —	18,05	12,34	8,46	15,54
5,40	40,55	7,33.10⁻⁵ M	76,19 —	15,78	14,98	8,46	15,55
5,60	40,67	4,76 —	10,37.10⁻⁸ M	13,82	17,16	8,44	15,52
5,80	40,78	2,98 —	13,87 —	11,90	19,25	8,46	15,52
6,00	40,87	1,73 —	18,88 —	10,38	20,88	8,51	15,54
6,20	40,96	1,00 —	24,70 —	8,67	22,65	8,54	15,57
6,40	41,04	6,02.10⁻⁶ M	32,14 —	7,14	24,21	8,57	15,59
6,60	41,10	3,92 —	42,00 —	5,91	25,45	8,54	15,56
6,80	41,15	2,87 —	54,94 —	4,90	26,46	8,48	15,47
7,00	41,20	2,02 —	69,52 —	3,91	27,45	8,45	15,46

(tableau XII) les valeurs de la quantité C définie par :

$$C = \frac{d_{II} - (Cu^{++})_{II}}{(Cu^{++})_{II}\,(R^-)_{II}} \qquad (24)$$

Si on trace la courbe des variations de C en fonction de la concentration (R^-), on obtient bien, comme le faisait prévoir la relation :

$$C = \frac{1}{k_1'} + \frac{1}{k_2'}(R^-)_{II} \qquad (25)$$

une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent d'obtenir les constantes :

$$pk_1' = 8{,}40 \qquad pk_2' = 16{,}17$$

En définitive, les valeurs moyennes des constantes obtenues sont respectivement :

Pour $q = 0{,}5$ $pk_1' = 8{,}39 \pm 0{,}05$ sur 20 pH de 0,1 en 0,1
Pour $q = 1$ $pk_1' = 8{,}42 \pm 0{,}04$ sur 15 pH de 0,1 en 0,1
Pour $q = 2$ $pk_1' = 8{,}45 \pm 0{,}05$ sur 22 pH de 0,1 en 0,1
$pk_2' = 15{,}53 \pm 0{,}03$ sur 14 pH de 0,1 en 0,1
Pour $q = 4$ $pk_1' = 8{,}40$
$pk_2' = 16{,}17$

Remarques. — Les erreurs faites sur les *pk* deviennent assez grandes à partir d'un certain pH, car la concentration des ions Cu^{++} de la solution est très faible. Par exemple, dans le mélange $q = 4$, elle est inférieure, dès pH = 5,10, à 10^{-6}M. C'est

TABLEAU XII

Mélange $q = 4$ $\mu = 0{,}28$ M — $a = 1\,339{,}2.10^{-4}$ M, $a' = 334{,}8$ —, $t° = 25$ °C, $K_1 = 4{,}79.10^{-3}$ — $b' = 160.10^{-4}$ M, $d = 40$ —, $y = 0{,}3900$ N, $K_2 = 1{,}76.10^{-10}$

pH	n_{II} cm³	$(Cu^{++})_{II}$	$B = (CuR^+) + (CuR_2)$	$(R^-)_{II}$	C
2,60	61,02	27,24.10⁻⁴ M	1,19.10⁻⁴ M	51,78.10⁻¹¹ M	8,44.10⁷
3,00	63,13	21,13 —	7,02 —	15,37.10⁻¹⁰ M	21,61 —
3,20	63,80	16,92 —	11,14 —	24,92 —	26,42 —
3,40	64,34	12,87 —	15,12 —	39,54 —	29,71 —
3,60	64,77	9,13 —	18,81 —	61,84 —	33,32 —
3,80	65,12	5,81 —	22,08 —	95,60 —	39,76 —
4,00	65,43	3,69 —	24,16 —	14,63.10⁻⁹ M	44,76 —
4,20	65,70	2,09 —	25,73 —	22,26 —	55,31 —
4,40	65,95	1,03 —	26,75 —	33,71 —	77,04 —
4,60	66,19	5,50.10⁻⁵ M	27,20 —	50,77 —	97,42 —

pourquoi nous n'avons effectué le calcul des constantes que dans une zone de pH comprise entre 3 et 7.

D'autre part, la quantité d'ions hydroxyles utilisée pour la neutralisation de l'acide nitrique des mélanges est grande par rapport à celle qui intervient dans les transformations ioniques de l'amino-acide. C'est pourquoi nous avons fait une seconde série de mesures en utilisant des solutions mères plus concentrées en *d*-isoleucine et en nitrate de cuivre; cette manière d'opérer devait nous permettre d'éviter cet inconvénient, et de savoir si le précipité de CuROH est totalement inexistant avec la *d*-isoleucine.

Seconde série.

On a effectué avec des solutions mères de *d*-isoleucine 0,1 M et de nitrate de cuivre 0,1 M, toutes deux dans l'aide nitrique 0,0580 N, des mélanges tels que $q = 0{,}5$, 1, 2 et 3, et on les a titrés par une solution de potasse 0,1895 N.

TABLEAU XIII

$K_1 = 4{,}79.10^{-3}$ $K_2 = 1{,}76.10^{-10}$ $y = 0{,}1895$ N $t^o = 25^o$ C

q	a	a'	b	d	μ
0,5	58.10^{-4} M	116.10^{-4} M	100.10^{-4} M	200.10^{-4} M	0,13 M
1	116 —	116 —	200 —	200 —	0,14 M
2	232 —	116 —	400 —	200 —	0,16 M
3	348 —	116 —	600 —	200 —	0,19 M

1. *Courbes de titrage des mélanges.*

Les courbes de variations du pH en fonction du volume de potasse ajoutée pour les quatre mélanges étudiés sont analogues à celles de la première série.

Les solutions ont une coloration bleu-vert qui s'accentue au fur et à mesure des additions de potasse puis vire au bleu franc. On observe la formation d'hydroxyde cuivrique à pH = 5,50 dans le mélange $q = 0{,}5$ et à pH = 6,0 dans le mélange $q = 1$.

Toutefois, à la différence de la série précédente, un précipité granuleux bleu pâle se forme respectivement à pH = 6,00 et à pH = 5,10 dans les mélanges $q = 2$ et $q = 3$.

Puisque dans ce dernier mélange, on titre les ions (R^-) libres, il est vraisemblable que les complexes CuR_m seront tels que :

$$1 \quad m \quad 3$$

2. *Formules et zones d'existence des complexes.*

Cette étude fait apparaître, comme dans la série précédente, la présence de deux complexes CuR^+ et CuR_2 dans les mélanges $q = 2$ et $q = 3$ tandis que le composé CuR^+ prédomine pour $q = 0{,}5$ et $q = 1$.

Les limites inférieures de l'existence, tant du complexe CuR^+ que de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$, sont les mêmes que dans la série précédente (fig. 30, courbes I et IV respectivement). Par contre les courbes II et III sont beaucoup plus proches de la courbe I dans la deuxième série que dans la première, montrant ainsi une zone plus étroite pour la coexistence des deux complexes CuR^+ et CuR_2 .

3. *Détermination de* (R^-) *et constantes de stabilité des complexes.*

Le tableau XIII précise la composition de chaque mélange et les conditions expérimentales des titrages.

Nous avons calculé comme précédemment les valeurs de z, $(Cu^{++})_{II}$, B, $(R^-)_{II}$, C et pk'_1 d'après les relations (11), (28), 16), (23) et (24).

Lorsque CuR^+ et CuR_2 coexistent, nous avons tracé les courbes de variation de C en fonction de

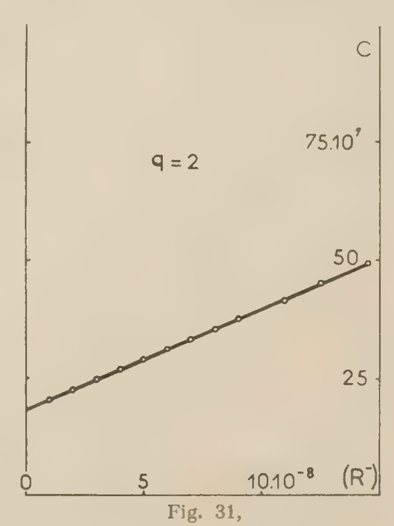


Fig. 31,

(R^-). Ce sont des droites (fig. 31 et 32) dont l'ordonnée à l'origine et la pente donnent, d'après la relation (25) :

Pour $q = 2$ $pk_1' = 8{,}27$ $pk_2' = 15{,}32$

Pour $q = 3$ $pk_1' = 8{,}22$ $pk_2' = 15{,}45$

Nous avons d'autre part calculé l'ordre de grandeur du produit de solubilité S = (CuR^+) (OH^-) du précipité CuROH, de la même manière que pour la

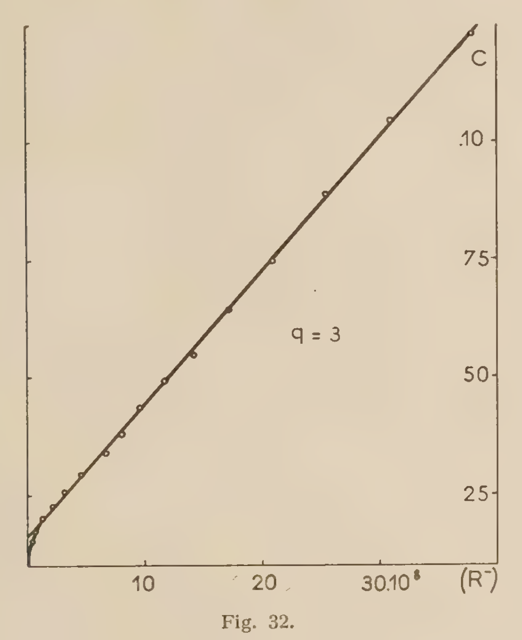


Fig. 32.

l-leucine (tableau XIV). On peut estimer, d'après les résultats obtenus, qu'il est de l'ordre de 1.10^{-12}.

TABLEAU XIV

q	pH	(OH^-)	(CuR^+)	S < à :
—	—	—	—	—
2	5,90	$7,9.10^{-9}$	$31,0.10^{-4}$ M	$2,4.10^{-11}$
3	5,10	$1,3.10^{-9}$	$27,9.10^{-4}$ M	$3,6.10^{-12}$

Interprétation des résultats.

Il ressort de cette étude sur deux séries de solutions contenant du nitrate de cuivre et de la *d*-isoleucine, que deux complexes et deux seulement se forment en quantité appréciable : un ion Cu^{++} pouvant être lié soit à un, soit à deux ions R^- de l'aminoacide.

Pour un mélange de composition donnée, le composé CuR^+ se forme à un pH plus acide que le composé CuR_2. Ce dernier croît en quantité par rapport à CuR^+ lorsque, à pH constant, le rapport *q* de la concentration totale de *d*-isoleucine à celle du nitrate de cuivre augmente ; autrement dit, l'accroissement de *q* déplace la zone d'existence propre de chaque complexe vers les pH plus acides.

Les constantes de stabilité :

$$k_1' = \frac{(Cu^{++})\,(R^-)}{(CuR^+)} \quad \text{et} \quad k_2' = \frac{(Cu^{++})\,(R^-)^2}{(CuR_2)}$$

relatives aux deux complexes mis en évidence sont des constantes apparentes, puisqu'elles ne font intervenir que les concentrations.

On peut toutefois obtenir des valeurs approchées des constantes vraies en admettant :

— que le coefficient d'activité de l'ion cuivrique dans les solutions étudiées est le même que dans les solutions de nitrate de cuivre de même force ionique ;

— que les coefficients d'activité des deux ions de même charge et de structure analogue CuR^+ et R^- sont sensiblement égaux ;

— que le coefficient d'activité du complexe CuR_2 non chargé est peu différent de l'unité. Dans ces conditions :

$$pK_1 = pk_1' - \log f_{Cu^{++}}$$
$$pK_2 = pk_2' - \log f_{Cu^{++}} - 2\log f_{R^-}$$

Nous avons calculé $\log f_{R^-}$ en utilisant la méthode employée par J. Curchod [20] dans l'étude des complexes cuivriques de l'α-alanine.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XV.

Les faibles différences entre les forces ioniques des différentes solutions ne permettent pas des recoupements intéressants entre les valeurs obtenues pour les constantes vraies. Toutefois les résultats obtenus pour la *l*-leucine avec des forces ioniques très différentes nous conduisent à admettre que :

$$pK_1 = 8,69 \qquad \text{et} \qquad pK_2 = 16,04$$

sont des valeurs approchées des constantes vraies

TABLEAU XV

u	log $f_{Cu^{++}}$	log f_{R^-}	pk_1'	pK_1 vrai	pk_2'	pK_2 vrai
—	—	—	—	—	—	—
0,12 M	— 0,28	— 0,12	8,39	8,67		
0,14	— 0,31	— 0,13	8,49	8,80		
0,14	— 0,31	— 0,13	8,42	8,73		
0,16	— 0,32	— 0,14	8,27	8,59	15,32	15,92
0,19	— 0,33	— 0,14	8,45	8,78	15,53	16,14
0,19	— 0,33	— 0,14	8,22	8,55	15,45	16,06
0,28	— 0,34	— 0,16	8,40	8,74	16,17 (?)	—
				8,69 ± 0,08		16,04 ± 0,07

des deux complexes CuR^+ et CuR_2 mis en évidence.

Le complexe CuR^+ peut être précipité à l'état d'hydroxyde CuROH à des pH d'autant plus faibles que sa concentration est plus élevée, ce qui évident si l'on considère son produit de solubilité :

$$S = (CuR^+)(OH^-) \cong 1.10^{-12}.$$

Dans la première série de titrages, la concentration de CuR^+ n'est jamais assez élevée, à un pH déterminé, pour que le précipité se forme. Au contraire, pour les mélanges préparés à partir des solutions mères plus concentrées, le produit de solubilité est atteint, et CuROH précipite.

B. — DL. Norleucine.

L'étude des complexes cuivriques de la *dl*-norleucine par la méthode des mesures combinées a été faite en utilisant des mélanges de solutions mères d'aminoacide 0,02 M et de nitrate de cuivre 0,02 M dans l'acide nitrique 0,100 N; on a titré ces différents mélanges, dans lesquels le rapport q varie de 0,5 à 4, par une solution de potasse 0,500 N.

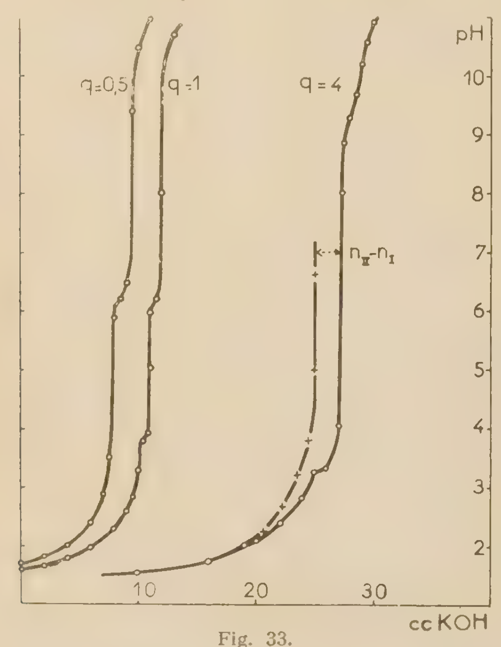


Fig. 33.

1. *Courbes de titrage des mélanges.*

Les courbes de titrage de la figure 33 présentent de grandes analogies avec celles obtenues pour la *l*-leucine.

a) *Mélange* $q = 0,5$. — La solution, sensiblement incolore au début, prend une coloration bleu-vert de plus en plus intense de pH = 2,60 à pH = 5,80. A ce pH apparaît un précipité granuleux bleu pâle, puis, vers pH = 6,20, l'hydroxyde de cuivre précipite.

b) *Mélange* $q = 1$. — Les mêmes phénomènes se reproduisent, mais le précipité bleu pâle apparait dès pH = 3,80 et l'hydroxyde de cuivre à pH = 6.

c) *Mélange* $q = 3$. — Le titrage a été effectué uniquement pour vérifier la présence d'ions R^- non complexés en fin d'expérience.

d) *Mélange* $q = 4$. — La solution reste limpide et bleu-vert jusqu'à pH = 3,30. Puis le précipité bleu pâle se forme, de plus en plus abondant. L'hydroxyde de cuivre n'apparaît pas. La dernière partie de la courbe indique qu'une partie des ions R^- est encore libre en fin de titrage.

Il est donc vraisemblable que les complexes CuR_m formés seront tels que :

$$1 \quad m \quad 3.$$

2. *Formules et zones d'existence des complexes.*

Comme précédemment, nous avons calculé, pour chaque mélange, les quantités $2A - B(1 + 2D)$, $A - B(1 + 2D)$, $A - B(D - E)$, $A - 2B(1 + 2D)$ $A - B(1 + 3D - E)$ et $A - 2B(D - E)$, et tracé les courbes correspondantes en fonction du pH.

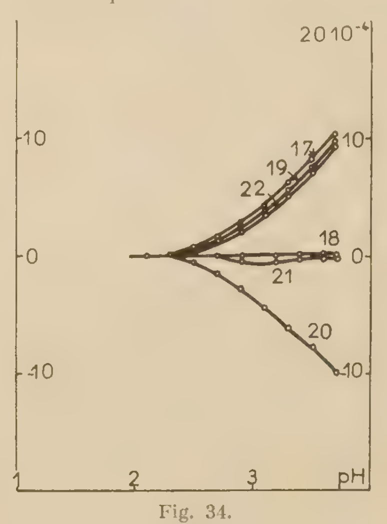


Fig. 34.

Les faisceaux de courbes sont tous analogues à celui représenté figure 34, relatif au mélange $q = 4$ et qui met en évidence le seul composé CuR^+.

Il semble bien que ce complexe précipite à l'état d'hydroxyde CuROH avant que CuR_2 ne se forme, tout au moins pour les concentrations utilisées. Ceci est confirmé, dans le mélange $q = 4$, d'où l'hydroxyde

de cuivre est absent, par le fait suivant : si, en fin de titrage, on filtre la solution, on obtient un précipité bleu pâle abondant, tandis que le filtrat est complètement incolore.

La figure 35 représente les limites inférieures d'existence du complexe CuR^+, du précipité CuROH et de l'hydroxyde de cuivre, en fonction du pH et du rapport q.

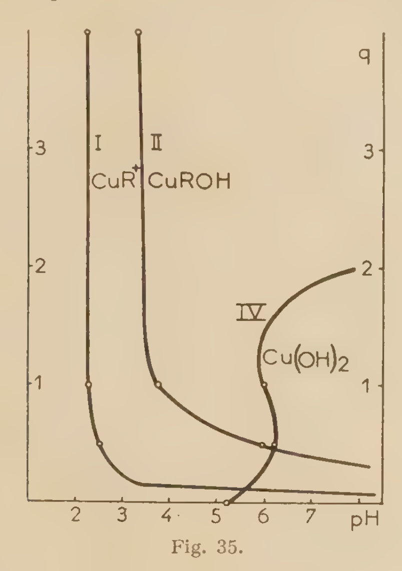


Fig. 35.

3. *Détermination de* (R^-) *et constante d'équilibre du complexe.*

Le calcul de la constante apparente de stabilité du complexe CuR^+ est immédiat, puisque celui-ci se forme seul ; on connaît les concentrations respectives des ions Cu^{++} libres, du complexe, et des ions R^-, de l'aminoacide par les relations (32, (16) et (23).

Le tableau XVI donne, pour le mélange $q = 0,5$, les éléments de ce calcul.

La détermination de pk_1 a été faite de la même manière pour les autres mélanges. Les valeurs obtenues sont respectivement :

Pour $q = 0,5$ ($\mu = 0,06$ M) $pk_1' = 8,48 \pm 0,09$ sur 23 pH différents

Pour $q = 1$ ($\mu = 0,08$ M) $pk_1' = 8,46 \pm 0,06$ sur 12 pH différents

Pour $q = 4$ ($\mu = 0,17$ M) $pk_1' = 8,42 \pm 0,02$ sur 7 pH différents

4. *Produit de solubilité du précipité* CuROH.

Nous venons de voir que, dans les mélanges étudiés, le composé CuR_2 n'existe pas, alors qu'il n'en était pas ainsi pour les deux autres aminoacides. Ce fait va nous permettre de confirmer pleinement l'hypothèse que nous avions faite sur la nature du précipité bleu pâle qui apparaît au cours des titrages.

En effet, si nous calculons pour le mélange $q = 4$, où l'hydroxyde de cuivre ne précipite pas, le volume n_I de potasse nécessaire pour amener la solution à pH = 7,50, par exemple, en supposant qu'il ne se forme ni complexe ni précipité de $Cu(OH)_2$, on trouve que ce volume correspond à une quantité d'ions OH^- qui est le double de la quantité totale des ions cuivriques de la solution.

Autrement dit, pour passer de la solution imaginaire contenant, à pH = 7,50, tous les ions Cu^{++} non combinés et l'aminoacide sous forme d'ions bipolaires (les ions R^+ et R^- étant pratiquement négligeables à ce pH) à la solution expérimentale de même pH ne renfermant que le précipité bleu pâle et le reste des ions $R\pm$ non complexés, chaque ion Cu^{++} a demandé deux ions OH^-.

TABLEAU XVI

Mélange $q = 0,5$; $\mu = 0,06$
$a = 83,33.10^{-4}$ M ; $a' = 166,66$ — ; $t° = 25$ °C ; $K_1 = 4,64.10^{-3}$
$b = 16,66.10^{-4}$ M ; $b = 33,33$ — ; $y = 0,500$ N ; $K_2 = 1,17.10^{-10}$

pH	n_{II} cm³	$(Cu^{++})_{II}$	$B = (CuR^+)$	$(R^-)_{II}$	pk_1'
2,40	6,05	32,04.10^{-4} M	0,00.10^{-4} M	3,08.10^{-11} M	—
2,60	6,57	31,42 —	0,51 —	5,78 —	8,45
2,80	6,91	30,58 —	1,29 —	10,41 —	8,61
3,00	7,15	29,52 —	2,30 —	17,52 —	8,65
3,20	7,30	28,72 —	3,07 —	29,19 —	8,56
3,40	7,44	27,73 —	4,03 —	43,50 —	8,52
3,60	7,55	26,57 —	5,17 —	62,26 —	8,50
3,80	7,63	25,15 —	6,57 —	86,38 —	8,47
4,00	7,71	24,00 —	7,70 —	11,54.10^{-10} M	8,44
4,20	7,77	22,73 —	8,96 —	15,15 —	8,42
4,40	7,82	21,86 —	9,82 —	19,21 —	8,37
4,60	7,86	20,86 —	10,81 —	24,28 —	8,33
4,80	7,90	19,75 —	11,92 —	27,73 —	8,34
5,00	7,92	18,99 —	12,67 —	35,42 —	8,28
5,20	7,94	18,41 —	13,25 —	42,74 —	8,23
5,40	7,96	17,16 —	14,49 —	45,35 —	8,27
5,60	7,98	15,87 —	15,78 —	35,69 —	8,47

Cette constatation s'explique très bien si l'on imagine les réactions suivantes :

$$
\begin{array}{rcl}
R^{\pm} + Cu^{++} & \rightleftharpoons & CuR^{+} + H^{+} \\
H^{+} + OH^{-} & \rightleftharpoons & H_2O \\
CuR^{+} + OH^{-} & \rightleftharpoons & CuROH \\
\hline
R^{\pm} + Cu^{++} + 2OH^{-} & \rightleftharpoons & CuROH + H_2O
\end{array} \qquad (65)
$$

L'ordre de grandeur du produit de solubilité S

$$S = (CuR^{+})\,(OH^{-}) \qquad (66)$$

a été calculé comme pour les autres aminoacides en utilisant les valeurs de (CuR^+) et (OH^-) les plus voisines possibles de l'apparition du précipité.

Le tableau XVII donne les résultats obtenus pour les trois mélanges.

TABLEAU XVII

q	pH	(OH^-)	(CuR^+)	S < à :
0,5	5,90	$7{,}9.10^{-9}$	$16{,}7\ .10^{-4}$	$1{,}3.10^{-11}$
1	3,80	$6{,}3.10^{-11}$	$11{,}9\ .10^{-4}$	$7{,}5.10^{-14}$
4	3,30	2.10^{-11}	$11{,}88.10^{-4}$	$2{,}4.10^{-14}$

On peut donc estimer que le produit de solubilité S est de l'ordre de 1.10^{-14}.

5. *Interprétation des résultats.*

Cette étude montre que dans la zone des concentrations utilisées, les solutions contenant du nitrate de cuivre et de la *dl*-norleucine donnent naissance à un seul complexe, CuR^+, qui se forme en quantité appréciable.

Le composé peut être précipité à l'état d'hydroxyde CuROH dont le produit de solubilité est de l'ordre de 1.10^{-14}.

TABLEAU XVIII

μ	$\log f_{Cu^{++}}$	pk'_1	pK_1 vrai
0,06	— 0,22	8,48	8,70
0,08	— 0,25	8,46	8,71
0,17	— 0,32	8,42	8,74
			$8{,}71 \pm 0{,}05$

On peut calculer une valeur approchée de la constante vraie de stabilité du complexe CuR^+ en conduisant le calcul de la même manière que pour la *l*-leucine et l'isoleucine. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XVIII et on peut admettre que :

$$pK_1 = 8{,}71$$

V. — CONCLUSIONS GENERALES SUR L'ETUDE DES COMPLEXES CUIVRIQUES DES LEUCINES.

Les conclusions de cette étude, par différentes méthodes physico-chimiques, des complexes cuivriques des acides aminés isomères de la famille des leucines, peuvent être placées sur deux plans différents :

A. — Méthodes employées.

Si l'on se place du point de vue des méthodes employées pour cette étude, il ressort que :

1) La méthode des variations continues est sans conteste la plus précise. Mais dans le cas de la coexistence de plusieurs complexes, l'interprétation des résultats doit être conduite avec prudence.

2) La conductimétrie n'a pu être utilisée que sur un plan qualitatif.

3) La polarographie n'a donné que des résultats fragmentaires.

4) L'utilisation d'un seul type de mesure ne semble pas permettre de résoudre complètement le problème. De fait, la combinaison de la mesure électrométrique de la concentration des ions cuivriques avec celle du pH nous a conduit à mettre au point une méthode de calcul permettant :

a) d'éliminer, parmi tous les complexes possibles, les termes relatifs aux complexes qui n'existent pas en quantité notable;

b) de déterminer la zone de pH dans laquelle l'un seulement des complexes existant prédomine;

c) d'atteindre la concentration de l'acide aminé libre;

d) de calculer la constante de stabilité de chaque complexe; nous avons pu ainsi obtenir, par cette méthode dite des mesures combinées, un ensemble de résultats assez complets et qui concordent parfaitement avec ceux obtenus par les techniques mentionnées ci-dessus.

B. — Résultats obtenus pour les aminoacides étudiés.

1. *Formule des complexes.* — Nous avons représenté par R l'aminoacide utilisé c'est-à-dire respectivement :

$$H_2N-CH(COOH)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad H_2N-CH(COOH)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$$

$$H_2N-CH(COOH)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$$

pour la norleucine, la leucine et l'isoleucine.

Les deux types de complexes mis en évidence se forment avec l'ion négatif de l'aminoacide suivant les équilibres :

$$Cu^{++} + R^- \rightleftharpoons CuR^+$$
$$Cu^{++} + 2R^- \rightleftharpoons CuR_2$$

Nous avons pu calculer leurs proportions relatives; dans le cas de la *l*-leucine, nous avons en outre donné le spectre d'absorption de chaque complexe et le potentiel de demi-palier polarographique de CuR^+.

L'ensemble des faits observés et des études analogues faites sur d'autres aminoacides conduisent à penser que ces composés sont des chélates du type bidentate ayant une configuration planaire. Rien ne s'oppose à ce qu'ils soient représentés par une formule du même type que celle que LEY (18) par exemple donnait au glycinate de cuivre, à savoir :

$$\left[\begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix} > Cu < \begin{matrix} NH_2 - R_x \\ O - C = O \end{matrix}\right]^+ \quad \text{pour le premier}$$

et

$$\left[\begin{matrix} R_x - NH_2 \\ O = C - O \end{matrix} > Cu < \begin{matrix} O - C = O \\ NH_2 - R_x \end{matrix}\right] \quad \text{pour le second.}$$

chaque aminoacide étant représenté par

$$H_2N - R_x - COOH.$$

Il y a tout lieu de penser en effet que l'aminoacide est lié au cuivre par les deux radicaux aminé et carboxyle. Sinon, on ne voit pas pourquoi on ne mettrait pas en évidence des composés CuR_3 et CuR_4.

Nous avons pu montrer d'autre part que les complexes du type CuR^+ sont susceptibles de précipiter à l'état d'hydroxydes d'après l'équation :

$$CuR^+ + OH^- \rightleftharpoons CuROH$$

2. *Constantes de stabilité des complexes.* — On a rassemblé dans le tableau XIX les valeurs des constantes thermodynamiques de stabilité des complexes :

$$K_1 = \frac{[Cu^{++}]\,[R^-]}{[CuR^+]} \qquad K_2 = \frac{[Cu^{++}]\,[R^-]^2}{[CuR_2]}$$

obtenues par les différentes méthodes que nous avons utilisées ainsi que celles, très rares, données par d'autres auteurs. Le produit de solubilité

$$S = (CuR^+)\,(OH^+)$$

est également indiqué pour les trois aminoacides.

De l'examen de ce tableau, on peut conclure que :

a) les valeurs obtenues par des méthodes différentes pour les constantes vraies des complexes de la *l*-leucine sont extrêmement concordantes :

$$pK_1 = 8{,}51 \pm 0{,}06$$
$$pK_2 = 16{,}51 \pm 0{,}05$$

b) Les constantes vraies de dissociation du premier complexe CuR^+ sont, pour les trois leucines, très voisines :

$pK_1 = 8{,}51$ pour la l-leucine
8,69 pour l'isoleucine
8,71 pour la norleucine.

c) Les différences entre les valeurs des constantes vraies de dissociation du complexe CuR_2 sont plus notables.

Le complexe CuR_2 a pu être cristallisé, notamment pour la *d*-isoleucine Il se présente sous la forme de lamelles en losange d'un bleu très intense.

3. *Produit de solubilité de l'hydroxyde* CuROH. — L'ion complexe CuR^+ peut être précipité à l'état

TABLEAU XIX

Aminoacide	Méthode	pK_1	pK_2	S
l-leucine	Variations continues	8,53	16,54	—
	Polarographie	8,51	—	—
	Mesures combinées	8,48	16,45	1.10^{-13}
	Fonction de formation MALEY 15)	7,89		
d-isoleucine	Mesures combinées	8,69	16,04	1.10^{-12}
Norleucine	Mesures combinées	8,71	—	1.10^{-14}
	Fonction de formation ALBERT (16)	—	15,50	1.10^{-14}
	Polarographie LI (17)		15,20	

d'hydroxyde CuROH de coloration bleu pâle. Le produit de solubilité stoechiométrique S a été déterminé approximativement. On constate que S varie dans le même sens que la solubilité de l'aminoacide.

Aminoacide	S	s (g/100 cm³)
dl-norleucine	1.10^{-11}	1,15
l-leucine	1.10^{-13}	2,30
d-isoleucine	1.10^{-12}	4,12

Il en résulte que pour une leucine peu soluble, telle que la *dl*-norleucine, l'hydroxyde CuROH peut précipiter à un pH tel que le complexe CuR_2 n'apparaisse pas. C'est ce qui explique notre insuccès à mettre en évidence ce complexe, même dans les solutions relativement diluées que nous avons utilisées.

Au contraire, pour la *d*-isoleucine, beaucoup plus soluble, le produit de solubilité de CuROH n'est atteint, même pour des pH nettement alcalins, que pour des concentrations assez élevées de l'ion complexe CuR^+; ce qui correspond à des concentrations assez fortes en sel cuivrique et en amino-acide. C'est la raison pour laquelle nous avons pu, pour la *d*-isoleucine, étudier une gamme assez étendue de concentrations et de pH, et mettre en évidence, dans une large zone, les deux complexes CuR^+ et CuR_2.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. H. Getman. — *J. Phys. Chem.*, 1930, **34**, 1454-1465.
(2) M. Quintin. — *J. Chim. Phys.*, 1933, 319-336.
(3) A. Lebettre. — *Diplôme d'études supérieures Fac. Sci. Paris*, 1934; *Presses Univers. de France.*
(4) F. Muller et M. Reuther. — *Z. Elektrochem.*, 1941, **47**, 640.
(5) PK. Smith, A. C. Taylor et E. R. B. Smith. — *J. Biol. Chem.*, 1937, **122**, 109-123.
(6) Paul Job. — *Ann. Chim.*, 1928, [10], **9**, 113.
(7) Paul Job. — *Ann. Chim.*, 1936, [11], **6**, 97.
(8) H. Borsook et K. V. Thimann. — *J. Biol. Chem.*, 1932, **98**, 671-705.
(9) M. Quintin. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 898-913.
(10) I. Klotz, L. Faller et J.-M. Urquart. — *J. Phys. and colloïd Chem.*, 1950, **54**, 18-32.
(11) H. A. C. Van der Gon. — *Arch. Nederland Sci.*, 1923, 7, 140-155.
(12) D. Ilkovic. — *Coll. Czechosl. Chem. Commun*, 1936, 8, 13.
(13) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane. — *Polarography*, p. 161-183; *Intersciences Pub. Inc.* New-York, 1946.
(14) J. Badoz-Lambling. — *Thèse de Docteur ès Sciences*, Paris, 1952.
(15) B. Wiesner. — *Z. Elek. Chem.*, 1943, **49**, 164.
(16) L. E. Maley et D. P. Mellor — *Austr. J. of Sci. Research* Serie A, 1949, t 2, nº 4, p. 578-94.
(17) A. Albert. — *Biochem. J.*, 1950, 47, 531.
(18) C. Norman Li et E. Doody. — *J. am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 221-5.
(19) Ley. — *Z. Elektrochem.*, 1904, **10**, 954.
20) J. Curchod. — *J. de Chimie Phys.*, 1956, p. 194.

ANALYSES DES LIVRES REÇUS

Quantum Chemistry, par W. KAUZMANN, 1 volume relié, 744 pages, 12 dollars, Académic Press inc. New-York 1957.

Le but de ce livre est de familiariser les chimistes avec les concepts que la mécanique quantique a introduits en chimie et d'examiner les limites dans lesquelles ils sont applicables.

L'appareil mathématique nécessaire est présenté de façon à ne pas rebuter les lecteurs dont la formation mathématique serait juste suffisante.

L'ouvrage comprend cinq parties. La première donne les notions mathématiques fondamentales. Le seconde traite de la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER. La troisième applique la mécanique quantique aux systèmes atomiques. La quatrième s'adresse aux systèmes moléculaires; enfin la cinquième partie parle de l'application aux systèmes non stationnaires.

L'ensemble est accompagné d'une bibliographie importante.

M. L.

Structure des métaux. — Méthodes, principes et résultats cristallographiques, par C. S. BARRETT, traduit de l'anglais par C. LEYMONIE; préface de P. LACOMBE. 618 pages (16 × 25), 1 vol. relié toile 7 900 francs; Dunod, Paris, 1957.

L'ouvrage débute par une étude des techniques radiocristallographiques de la métallurgie (227 p.): principes de la cristallographie, production des rayons X et leur diffraction par les cristaux, méthodes d'étude des monocristaux et des polycristaux, détermination des structures et des orientations, détermination des diagrammes d'équilibre par les rayons X, mesures des contraintes par les rayons X. Seules sont développées les techniques intéressantes pour l'étude des métaux.

Ensuite sont exposés des résultats expérimentaux et des théories concernant la structure et la texture des métaux : structure des métaux et alliages, surstructures, théorie électronique des métaux et alliages; déformation plastique des métaux; théorie des dislocations; structure du métal écroui; orientations préférentielles résultant de la coulée ou du dépôt, des traitements mécaniques ou thermiques; mécanisme du durcissement structural et des déformations (320 p.). Enfin un dernier chapitre (22 p.) est consacré à la diffraction des particules (électrons, neutrons, atomes) et à ses résultats.

Toutes ces questions sont traitées d'une façon assez élémentaire pour ne demander au lecteur qu'un strict minimum de connaissances en mathématiques et en physique théorique.

De nombreuses références bibliographiques (plus de 2 000), permettent d'approfondir les questions abordées dans l'ouvrage.

Enfin des appendices (41 p) donnent des formules et des valeurs numériques utiles (longueurs d'onde, mailles, facteurs de diffusion etc...).

On voit donc qu'il s'agit d'un ouvrage important pour tous ceux qui s'intéressent aux métaux au point de vue théorique et pratique : métallurgistes, mécaniciens, physicochimistes.

Nous ajouterons que le traducteur n'a pas cédé à la mode malheureusement de plus en plus répandue d'émailler son texte de termes anglo-saxons ou germaniques au lieu d'utiliser leurs équivalents français.

M. TAILLADE.

Contributi teorici e sperimentali di polarografia. — Vol. III, 567 pages, 1 vol. broché, 4 500 lires. Supplément à « La Ricerca Scientifica », 1957.

Ce volume édité par le Centre Italien d'Études polarographiques, comprend :

— d'une part (242 p.) des mémoires dont l'origine provient des travaux mêmes de cet Institut, si actif, ou de mises au point présentées au 4e Cours d'été de l'Université de Padoue à Bressanone;

— d'autre part (325 p.) des tables de données polarographiques sélectionnées, initiative approuvée par la Section de données électrochimiques de l'I. U. P. A. C. au Congrès de Lisbonne; on y trouve des résultats absolument sûrs et contrôlés, exposés très clairement.

La présentation de la 1re partie, à laquelle la

contribution du Professeur SEMERANO est certainement prédominante, permet à tout spécialiste de l'électrochimie de faire une mise au point exacte des tendances actuelles de la polarographie. On y a suivi l'ordre suivant :

a) Appareillage (52 p.) en particulier électrolyse à courant constant, titrages coulométriques automatiques, détermination précise des potentiels de demi-vague.

b) Systèmes minéraux (27 p.) : ions titanyle et chromate.

c) Systèmes organiques (52 p.) en particulier étude du diméthylamino-azobenzène et de l'azoxybenzène couplée avec des recherches spectrophotométriques, équilibre acido-basique chez la coumarine et les hydroxycoumarines, polarographie oscillographique du nitrobenzène.

d) Applications dans le domaine de la cinétique chimique (68 p.). A côté de deux articles de mise au point (cinétique en général, puis courants cinétiques), on notera un bel article de Berg sur les applications à la microbiologie et à la biochimie (vitesses de photolyse et hydrolyse). Un article fort intéressant d'un de nos compatriotes sur la cinétique de décomposition des ferro- et ferricyanures figure en cette rubrique, quoique ayant peu de rapport avec la polarographie; sa lecture prouve qu'il s'y trouve cependant à sa place.

e) Application à des points particuliers de chimie analytique (40 p.). Contrôles de pureté des produits chimiques et pharmaceutiques, analyse métallurgique, détermination de la pollution des atmosphères industrielles.

P. SOUCHAY.

Handbuch der katalyse, publié par G. M. SCHWAB; fünfter Band : Heterogene katalyse II, rédigé par J. BLOCK, P. BROVETTO, F. H. CONSTABLE, A. G. NASINI, G. NATTA, H. NOLLER, R. RIGAMONTI, G. SAINI, G.-M. SCHWAB. — VII, 779 pages in-8°, 119 figures, 1 vol. 43,80 dollars, relié toile 44,75 dollars; Springer-Verlag, Wien, 1957.

C'est le dernier tome de l'important traité sur la catalyse publié par G.-M. SCHWAB. Le tome I était consacré à des généralités et à la catalyse en phase gazeuse, le tome II à la catalyse en solution, le tome III à la biocatalyse, les tomes IV et VI à divers aspects de la catalyse hétérogène, le tome VII à la catalyse en chimie organique. Le tome V vient donc combler une lacune, mais après un long délai, puisque les tomes antérieurs parurent de 1940 à 1943. Il y a été tenu compte, comme il se devait, des développements les plus récents, et il nous présente, indépendamment des tomes qui l'ont précédé, l'état actuel de nos connaissances sur l'adsorption, la cinétique de la catalyse hétérogène, les catalyseurs mixtes de contact. Il comporte quatre exposés; l'un, d'ailleurs assez court, est rédigé en anglais, les autres en allemand, mais deux ont été traduits de l'italien par l'auteur même de la publication.

A. G. NASINI et G. SAINI traitent de l'adsorption tant en couches monomoléculaires que plurimoléculaires (140 p.). C'est un excelent exposé de tout ce qui est relatif à nos connaissances expérimentales sur l'adsorption en phase gazeuse comme à leur interprétation théorique. Après avoir décrit les propriétés caractéristiques qui séparent l'adsorption physique de la chimisorption et les méthodes d'études expérimentales, les auteurs traitent des forces de liaison superficielles, puis, de façon détaillée et critique, des isothermes d'adsorption. Ils donnent quelques exemples d'études relatives à la chimisorption et consacrent enfin, avec la collaboration de P. BROVETTO, 42 pages à la statistique quantique de l'adsorption.

La question des centres actifs, qui fut tenue pour le problème-clef de la catalyse hétérogène, est discutée par F. H. CONSTABLE (21 p.). L'article se subdivise en trois parties : relations entre les aires superficielles, l'adsorption et les vitesses des réactions catalytiques; preuves cinétiques de l'existence des centres actifs; considérations théoriques sur la distribution, les propriétés et la nature des centres actifs.

C'est une vaste vue d'ensemble sur la cinétique de la catalyse hétérogène que nous offre ensuite l'auteur du traité, G. M. SCHWAB, avec la collaboration de H. NOLLER et J. BLOCK, en s'attachant tout particulièrement à fixer les progrès acquis au cours de ces dernières années (252 p.). Une première partie (71 p.), réservée aux généralités, comprend essentiellement trois chapitres : écoulement, diffusion et réactions; cinétique des réactions de surface; énergétique des réactions de surface. Une très large place est faite ensuite à des monographies, d'abord et tout spécialement, aux réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation, depuis la conversion du parahydrogène et l'échange du deutérium, l'hydrogénation des carbures éthyléniques, acétyléniques, cyclaniques ou aromatiques, de l'oxyde de carbone, de l'acétone, le craquage hydrogénant, jusqu'à la réduction de l'oxyde de carbone et les réactions de mélanges tonnants. Il est traité principalement dans ce qui suit de la décomposition des peroxydes et des réactions de déshydratation, puis des composés du soufre, de l'ammoniac, des oxydes d'azote et de la combustion de l'oxyde de carbone. Des tableaux récapitulent les données relatives aux énergies d'activation de diverses réactions catalysées par des catalyseurs variés, avec indication des références bibliographiques correspondantes. Quatre pages sont

réservées à quelques cas de catalyse hétérogène dans des milieux liquides ou solides, par exemple à la réaction de développement photographique.

Le dernier exposé est le plus long (332 p.). G. NATTA et R. RIGAMONTI y traitent, de façon très approfondie, des catalyseurs mixtes de contact. L'article était rédigé déjà en 1945, mais il a été revu et complété pour tenir compte de la littérature la plus importante jusqu'à 1955. Il comprend trois parties fondamentales intitulées : généralités sur les catalyseurs simples et les catalyseurs mixtes (52 p.), promotion des catalyseurs (170 p.), supports des catalyseurs (88 p.). Une dernière partie, plus restreinte, est réservée aux cas de coactivation. Il ne saurait être question d'analyser ici le contenu d'une œuvre aussi vaste où les spécialistes trouveront une ample documentation sur la catalyse mixte envisagée sous ses multiples aspects. Bornons-nous à énumérer quelques titres de chapitres : état et obtention des catalyseurs mixtes : structure fine; spécificité, sélectivité, électivité; catalyseurs mixtes homogènes, solutions solides de métaux, solutions solides d'oxydes; catalyseurs mixtes hétérogènes, à base de métaux ou à base d'oxydes et autres; catalyseurs à supports inactifs, charbon, silicagel, kieselguhr, alumine, silicates; catalyseurs à supports actifs; catalyseurs en solution colloïdale. Pour tous les mélanges, les emplois des catalyseurs sont décrits et l'on trouve maints tableaux récapitulatifs, accompagnés de références bibliographiques.

Des index des auteurs et des matières terminent l'ouvrage, dans lequel, réserve faite pour les tableaux récapitulatifs, les références bibliographiques sont données en bas de pages. Ce livre sera éminemment précieux à tous ceux qui s'intéressent à cette branche primordiale de la catalyse, tant du point de vue scientifique que technique, même s'ils ne possèdent pas les tomes antérieurs.

G. E.

Mécanique statisque des fluides; Fluctuations et propriétés locales par D. MASSIGNON, XIV, 264 pages (16 × 25), 1 vol. relié toile 3 900 F; Dunod, Paris 1958.

Dans cet ouvrage publié avec le Concours du C. N. R. S., l'auteur donne une forme mathématique commune à l'exposé de l'hydrodynamique et de la thermodynamique statistique classiques des fluides, en explicitant, d'une part les grandeurs qui font l'objet de mesures, et d'autre part l'état statistique du système mécanique formé par les molécules du fluide, qui représente les conditions physiques de ces mesures.

Les lois de probabilité des grandeurs et, en particulier, les notions de dispersion et de corrélation de leurs fluctuations sont introduites d'une façon générale en mécanique statistique. Ces méthodes sont ensuite appliquées à l'hydrodynamique statistique : définition des grandeurs hydrodynamiques en variables d'EULER correctes, équations de transport, problèmes posés par l'observation locale, grandeurs locales semi-fines, liens de l'hydrodynamique avec le mécanique du système formé par ses molécules. L'étude des fluctuations des grandeurs hydrodynamiques locales, de leurs dispersions et de leurs corréalations est faite à partir de leur définition semi-fine; elle est illustrée par des applications aux théories de la diffusion d'une onde électrique magnétique et de la turbulence.

Les propriétés thermodynamiques locales d'un fluide dans un champ extérieur sont introduites de deux façons équivalentes, soit par un état grand-canonique local, soit par l'état canonique qui représente l'équilibre du fluide dans son ensemble au moyen de grandeurs locales convenablement définies.

Les relations entre ces grandeurs thermodynamiques et les dispersions et corrélations des grandeurs hydrodynamiques locales semi-fines sont étudiées en détail; elles précisent ce qui se passe dans un fluide au voisinage de son point critique de condensation.

Enfin, les propriétés homologues des fluides quantiques sont exposées en hydrodynamique et en thermodynamique quantiques dans leur relation de correspondance avec les propriétés précédentes des fluides classiques.

Ce livre est à recommander particulièrement aux physiciens et aux mathématiciens, aux professeurs des facultés et aux étudiants qui commencent à s'initier à la recherche scientifique, en particulier à ceux du « troisième cycle » de l'enseignement supérieur.

Tables de constantes et données numériques; constantes sélectionnées n° 7: Diamagnétisme et paramagnétisme, par G. FOËX, **Relaxation paramagnétique,** par C.-J. GORTER et L.-J. SMITS. 325 pages (21 × 27), 1 vol. broché 8 800 F, cartonné toile 9 700 F; Masson & Cie 1957.

Les *susceptibilités magnétiques*, les *moments magnétiques* et les *points de Curie* sont donnés pour les corps simples, les alliages, les composés minéraux, les minéraux naturels, les composés organiques, les radicaux libres et les substancés mésomorphes.

Sont indiqués les effets sur la susceptibilité du travail à froid des métaux, de la dimension des particules, de l'adsorption des couches minces et du bombardement neutronique.

Les modules et incréments utilisés dans les systématiques magnétochimiques sont également notés.

Ces diverses données sont réparties en tables numérotées. Les premières tables contiennent toutes les substances citées dans l'ouvrage avec renvoi éventuel aux autres tables où elles figurent.

Les substances minérales sont classées par ordre alphabétique du cation (ou du métal complexé), les substances organiques par formules brutes. Des répertoires de substances minérales et organiques facilitent la recherche.

Chaque donnée numérique est accompagnée des références bibliographiques correspondantes. La biblographie (2 448 références) s'étend de 1853 (mémoire de Faraday) à 1956. Un index de noms d'Auteurs suit la liste des références bibliographiques.

En une dizaine de pages, le Professeur C.-J. Gorter et son collaborateur L.-J. Smits ont montré l'intérêt du phénomène de *relaxation paramagnétique* en donnant quelques résultats, obtenus de 1938 à 1951, des méthodes par absorption et par dispersion à des températures allant jusqu'à celles de l'hydrogène et de l'hélium liquides.

Rhénium et Technétium par Mlle S. Tribalat. Monographies de chimie physique. Gauthier-Villars, éditeur. Paris. in-8°, 172 pages, 3 000 francs.

Cet ouvrage très documenté et très clair expose les connaissances actuelles sur le rhénium, puis celles, beaucoup moins nombreuses, qui sont relatives aux technétium.

A titre indicatif voici quelques-unes des notions importantes contenues dans ce livre.

1° Le *rhénium* élément rare, homologue du manganèse, découvert en 1925 présente un ensemble de propriétés physiques, mécaniques et catalytiques favorables à des applications variées en particulier en métallurgie.

Au point de vue chimique, il peut présenter huit degrés d'oxydation allant de (VII) à (— I).

Contrairement à ce qui se passe dans le cas du manganèse, le degré d'oxydation (VII) est plus stable que le degré d'oxydation (IV). La volatilité relativement grande de Re_2O_7 (T.E. 360°) permet la séparation du rhénium au cours du grillage des molybdénites américaines qui en contiennent de 0,02 à 0,07 %. Les traitements de purification mettent en jeu l'extraction de l'acide perrhénique par solvants organiques.

Le métal insensible à l'oxydation par les ions hydrogène résiste comme le molybdène et l'osmium aux acides non oxydants tels que les acides fluorhydrique, chlorhydrique, etc...

La poudre de rhénium pur est stable à l'air à température ambiante. A chaud, l'oxydation de la poudre ou d'un lingot se poursuit après amorçage jusqu'à disparition du métal; la volatilité de Re_2O_7 ne permet pas la formation d'une pellicule protectrice.

Il n'est pas possible de résumer ici la description précise qui est faite des nombreux composés connus du rhénium.

2° Le *technétium* est le premier élément inconnu préparé par synthèse nucléaire. Le traitement des produits de fission de l'uranium a permis à l'heure actuelle d'en préparer à l'état pur une dizaine de grammes dans le monde entier.

Ses propriétés connues sont très voisines de celles du rhénium. Jusqu'à présent seuls ont été mis en évidence les degrés d'oxydation VII et IV.

Tous les isotopes connus sont radioactifs.

Prace Konferencji Elektrochemicznej (Travaux de la Conférence d'Électrochimie) Institut de Physico-chimie de l'Académie des Sciences polonaise, Varsovie, 1957, 890 p.

Ce volume contient les mémoires et les discussions d'une Conférence qui a eu lieu à Varsovie du 15 au 19 novembre 1955. Il est publié sous la rédaction principale du Professeur Smialowski qui a ouvert la Conférence par un aperçu historique sur le développement de l'électrochimie en Pologne.

La plupart des mémoires sont rédigés en polonais; ils sont alors accompagnés de résumés détaillés (de 3 à 5 pages) en russe et en allemand. Plusieurs mémoires sont écrits en russe ou en allemand. Le volume est divisé en 6 parties : 1) Rôle du potentiel électrochimique dans les phénomènes d'adsorption et de flottation. 2) Mécanisme et dégagement de l'hydrogène à la cathode. 3) Processus cathodiques et anodiques. 4) et 5) Structure des électrolytes. 6) Problèmes thermodynamiques.

Les électrochimistes occidentaux connaissent peu ou ignorent totalement la plupart des résultats décrits dans ce volume et qui sont d'une valeur indéniable. Il est regrettable que cette publication, par suite des difficultés linguistiques, ne contribue pas suffisamment à les faire connaître.

M. Haïssinsky.

ENSEIGNEMENT DE RECHERCHE AUX UTILISATEURS DE RADIOÉLÉMENTS

1958

Cet enseignement s'adresse aux chercheurs de toutes disciplines qui se proposent d'utiliser les radioéléments; il a pour objet de donner à ces chercheurs la formation théorique et pratique nécessaire, de les familiariser avec les diverses techniques et les problèmes multiples que pose l'emploi des radioéléments, soit comme traceurs, soit en raison des actions diverses des rayonnements qu'ils émettent.

Le cours dure 6 semaines à raison de 2 cours et 4 h de travaux pratiques par jour. Cet enseignement distribué au Centre d'Études nucléaires de Saclay est subdivisé en trois sections :

a) Chimie, Physique, Applications industrielles,

b) Biologie,

c) Médecine.

Cette dernière s'adresse aux médecins désireux d'utiliser les radioéléments en sources non scellées, à des fins thérapeutiques ou diagnostiques. Elle n'est pas destinée aux télécobalthérapeutes.

Les trois sections comportent un tronc commun théorique et pratique, puis des parties spécialisées. L'emploi du temps est aménagé de façon à permettre aux auditeurs d'une section d'assister à la plupart des exposés des autres sections. Outre les auditeurs réguliers, cet enseignement peut être suivi par les auditeurs libres; ceux-ci sont admis à toutes les conférences mais ne participent pas aux travaux pratiques.

Conditions d'admission.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité. La commission qui examine les candidatures tient compte pour guider son choix, entre autres éléments d'appréciation, des raisons qui les motivent (projets de recherche, possibilités matérielles, etc.).

Cet enseignement est ouvert aux chercheurs d'organismes d'état civils ou militaires, de laboratoires universitaires, de laboratoires privés ou industriels. Les chercheurs étrangers sont également admis.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à :

Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (INSTN),
Cours des Radioéléments,
C.E.N. Saclay,
B. P. nº 6, Gif-sur-Yvette (S.-et-O.).

Droits d'inscription.

Auditeurs réguliers : 25 000 F.
Auditeurs libres : 10 000 F.

Les chercheurs du C.N.R.S. et de l'Institut National d'Hygiène, ainsi que les agents du C.E.A. sont exonérés. L'exonération peut en outre être éventuellement accordée à d'autres auditeurs, sur demande justifiée.

Dates des sessions de 1958.

1re *session :* 19 mai - 28 juin;
2e *session :* 6 octobre - 15 novembre.

Dates limites pour le dépôt des demandes d'inscription.

1re *session :* 25 mars;
2e *session :* 15 juin.

Stage complémentaire.

Les auditeurs qui le désireraient peuvent demander à prolonger le cours par un stage complémentaire de quelques jours (15 au maximum) dans un laboratoire du C.E.N. Le nombre de places réservé à cet effet est limité.

Les demandes de stage complémentaire devront être présentées en même temps que la demande d'inscription et spécifier le laboratoire désiré.

Nota 1. — Pour suivre cet enseignement avec fruit, il est nécessaire de posséder une formation suffisante en physique et en mathématique (fonction exponentielle, logarithmes, etc...). Il est recommandé en particulier aux médecins non licenciés ès sciences de se préparer à ce stage par la lecture d'ouvrages élémentaires de radioactivité.

Nota 2. — Le transport Paris-Saclay aller et retour est assuré par cars.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHESION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris V^e

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A ...., *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. Blin.

« *Printed in France* ».

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

(10 fascicules par an)

PRIX DE L'ABONNEMENT 1958

(Frais d'envoi compris.)

France .... 5 000 francs
Étranger .... 6 000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

France .... 4 000 francs
Étranger (cotisation comprise) .... 5 000 francs

Les abonnements pris par les libraires ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 5 000 pour la France et Frs : 6 000 pour l'Étranger.

Règlements :

Tous les règlements doivent être effectués à l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e (Comptes chèques postaux, Paris, N° 61-31).

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada : STECHERT-HAFNER, Inc., 31 East 10 th Street, New-York, 3. N. Y.

Agent pour l'Allemagne : VERLAG CHEMIE, Bergstrasse, Weinheim.

Rédaction : Pour l'envoi des mémoires et tout ce qui concerne la Rédaction, s'adresser au Rédacteur en Chef G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Muséum d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tél. GOB. 32-64.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908.)

Réunions. — Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu, en principe, les deuxième et quatrième mercredis de chaque mois pendant la durée de l'année universitaire (de novembre à fin juin), à 17 h dans l'amphithéâtre du Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, à Paris. Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des savants de province et de l'étranger.

La Société possède une section méditerranéenne qui tient séance alternativement à Marseille et à Montpellier.

Admission. — Pour être nommé membre de la Société, il faut être présenté par deux de ses membres; l'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les demandes d'adhésion et la correspondance intéressant la Société doivent être adressées au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.